

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

MONSIEUR QUIQUEREZ JOSEPH

INGÉNIEUR DIPLOMÉ
DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉLANGES
TERNAIRES HÉTÉROGÈNES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mai 1938 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL

Président.

E. DARMOIS

HACKSPILL

} *Examineurs.*

A mes chers Parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse pendant les années 1935 - 1936 - 1937, sous la direction de M. Mondain Monval, professeur de Chimie-Physique.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je tiens également à remercier mes anciens professeurs et tout particulièrement M. Battegay, Directeur de l'Ecole, du bienveillant intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné et du profit que j'ai retiré de leur précieux enseignement.

Que MM. Pascal, Darmois et Hackspill, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, qui m'ont fait le grand honneur d'examiner mes travaux veuillent bien recevoir ici l'expression de toute ma gratitude.

INTRODUCTION.

Généralités.

La règle des phases de Gibbs appliquée à un mélange ternaire fixe à cinq la somme du nombre des phases et des degrés de libertés. Pour définir l'équilibre d'un tel système, nous devons donc nous donner arbitrairement 4 variables; ce seront: la pression, la température, et les deux concentrations qui déterminent la composition du système. Dans les équilibres que nous étudierons et qui ne comportent pas de phase vapeur, l'influence de la pression est d'ailleurs négligeable; nos expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, nous pourrons considérer que ce facteur est une constante. Dans ces conditions, on pourra représenter l'équilibre d'un mélange ternaire par une figure à 3 dimensions, et, si nous nous fixons la température, la représentation se fera dans le plan.

Dans l'étude des mélanges ternaires hétérogènes avec séparation en deux couches liquides, nous utiliserons pour la représentation de nos systèmes le diagramme triangulaire imaginé par Gibbs (1) et qui est basé sur le fait que dans un triangle équilatéral la somme des trois perpendiculaires, abaissées d'un point quelconque sur les trois côtés, est égale à la hauteur du triangle. Les sommets représentent les 3 constituants A, B, C (fig. I). Posons la hauteur comme égale à 100 parties.

Si le mélange P contient « a » gr. de A
 « b » gr. de B
 et « c » gr. de C

on aura :

$$\text{Grammes pour cent A} = \text{longueur Pd} = \frac{a \cdot 100}{a+b+c} = x$$

$$\text{» » » B} = \text{longueur Pe} = \frac{b \cdot 100}{a+b+c} = y$$

$$\text{» » » C} = \text{longueur Pf} = \frac{c \cdot 100}{a+b+c} = z$$

Ce pourcentage pourra aussi être exprimé en molécules, alors

$$x' = \frac{\frac{a}{Ma} \cdot 100}{\frac{a}{Ma} + \frac{b}{Mb} + \frac{c}{Mc}} \text{ etc.}$$

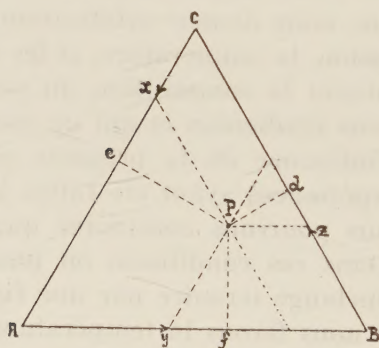


Fig. I

Tous les mélanges dont le point figuratif est situé sur une droite parallèle à un côté du triangle contiennent la même proportion du constituant figuré par le sommet opposé. Si nous considérons d'autre part des mélanges dont le point figuratif se trouve sur une même droite issue d'un sommet, nous voyons qu'il existe un rapport constant entre les quantités des constituants représentés par les deux autres sommets.

Nous mentionnerons également ici les lois géométriques qui régissent les mélanges et les décompositions des phases.

Soit deux mélanges R et T qui ont respectivement les compositions $(x_1 \ y_1 \ z_1)$ et $(x_2 \ y_2 \ z_2)$ (fig. II). Mélangeons «a» gr de R avec «c» gr de T, la nouvelle composition en constituant B, respectivement C, sera donnée par les équations :

$$y = \frac{\left(\frac{a}{100} y_1 + \frac{c}{100} y_2 \right)}{a + c} 100$$

$$z = \frac{\left(\frac{a}{100} z_1 + \frac{c}{100} z_2 \right)}{a + c} 100$$

Portons y et z sur les axes respectifs; le point L situé sur la droite RT représente le nouveau mélange.

Géométriquement, la position de L est définie par le rapport

$$\frac{RL}{LT} = \frac{c}{a}$$

c'est-à-dire L coïncide avec le centre de gravité des masses a et c. La même règle s'appliquera à 3 points (R, T, S) et le centre de gravité des trois masses de R, T et S sera le point Q.

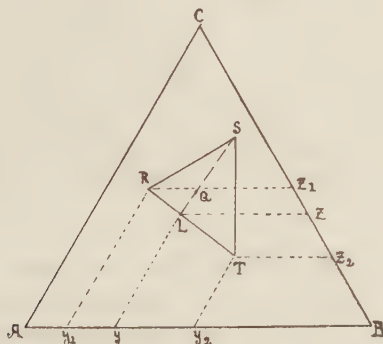


Fig. II

La présente étude porte sur des systèmes ternaires à composants liquides qui, pour un certain intervalle de température et de concentration, se séparent en deux couches. Suivant la solubilité réciproque des 3 constituants A, B et C, pris deux à deux, on peut classer ces mélanges ternaires liquides en 3 catégories:

a) Les substances A et B sont partiellement non miscibles à la température ordinaire (fig. III) mais le constituant C est soluble dans A et B en toute proportion.

C'est le cas du système Eau-Benzène-Alcool éthylique

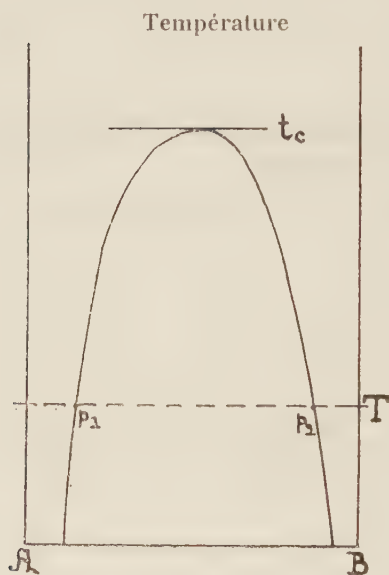


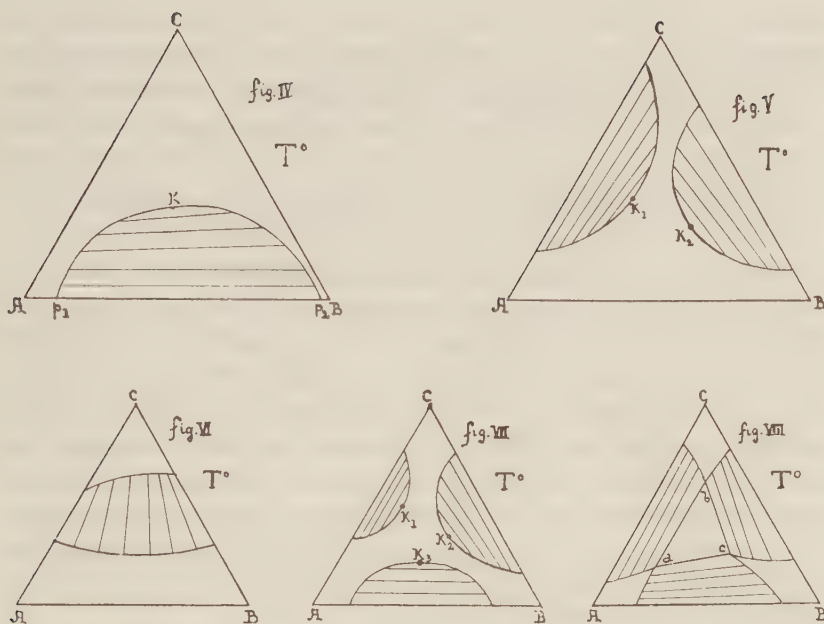
Fig. III

La fig. IV montre le diagramme d'équilibre type d'un tel système. La surface $p_1 K p_2$ (K = point critique de dissolution; p_1 et p_2 étant les compositions des couches à T° dans le binaire) limite le domaine des concentrations où le système comporte 2 phases liquides, alors que pour des concentrations à l'intérieur de la surface $p_1 K p_2$ B C A le système ne comporte qu'une seule phase liquide homogène.

b) A et B sont miscibles en toute proportion. A et C sont partiellement non miscibles, de même que B et C (Ex. Eau-

Phénol-Aniline). Il se peut qu'il existe alors deux zones hétérogènes avec chacune son point critique (fig. V), soit qu'il n'existe qu'une seule zone hétérogène sans point critique (fig. VI).

c) Toutes les trois substances prises deux à deux sont partiellement non miscibles. Il y a alors soit 3 zones hétérogènes (fig. VII) ou bien les trois courbes de miscibilité se rencontrent et il en résulte un domaine de concentration où il y a



existence de trois couches liquides dont les compositions seront a, b, c (fig. VIII). (Ex. Eau-Ether-Nitril succinique.)

Les systèmes qui ont fait l'objet de nos recherches se rangent dans la première catégorie.

But du travail.

Nous nous sommes proposés de continuer une étude poursuivie par Mlle H. Schlegel (2) et M. P. Mondain Monval sur les propriétés physico-chimiques des mélanges liquides binaires séparés en deux couches.

Les recherches de ces auteurs portèrent essentiellement sur l'ensemble des propriétés physiques du système binaire Aniline-Cyclohexane dont le point critique de 30°95 permettait des mesures aisées. La région critique fut particulièrement soumise à leurs investigations. En étendant cette

étude aux mélanges ternaires, nous avons la possibilité de choisir plus librement les systèmes, de pouvoir travailler sur un certain nombre de ces mélanges, de découvrir enfin l'influence éventuelle de la nature des constituants. Par contre, dans le choix des propriétés physiques étudiées, nous nous sommes bornés à l'examen des densités, indices de réfraction, viscosités et tensions superficielles.

Plusieurs chercheurs se sont attachés à l'étude des propriétés physico-chimiques des mélanges liquides séparés en deux couches et, en particulier, ont recherché si dans la région critique ces propriétés ne se comportaient pas d'une façon particulière. Il convient cependant de signaler de suite les divergences des résultats obtenus par les différents auteurs. D'après certains d'entre eux, le voisinage du point critique apporte des perturbations, parfois très notables, dans les variations des propriétés physiques, soit en fonction de la température, soit en fonction de la concentration. D'autres n'y ont observé aucune influence.

Cette contradiction apparaît non seulement entre des mesures faites par différents auteurs dans divers systèmes et sur une même propriété physique, mais elle existe même entre les résultats d'études faites sur un même système par des auteurs différents. Ainsi, d'après Tsakalotos (3) les viscosités dans le système *Acide isobutyrique - eau* ne révèlent aucune anomalie au voisinage du point critique, tandis que Friedländer (4), en étudiant le même système, avait trouvé antérieurement une notable augmentation de la viscosité dans cette même région. Il en est de même pour le système *Nitrobenzène - Hexane* pour lequel Timofeev (5) et Mlle Schlegel ne trouvent aucune anomalie, alors que Drapier (6) constate un changement de l'allure des courbes au voisinage de la courbe de trouble.

En ce qui concerne les densités et les indices de réfraction, seul le travail de Brun (7) sur le système ternaire *Eau - Alcool éthylique - Alcool isoamylique*, semble mettre en évidence de notables distorsions des courbes représentatives au voisinage du point critique. M. Mondain Monval a déjà publié une critique de ce travail (8) et il nous semble inutile d'y revenir.

Systèmes étudiés.

Nos recherches principales ont roulé sur les systèmes:

Eau - Aniline - Alcool éthylique, et
Eau - Toluène - Alcool éthylique.

Ce qui décida de notre choix, ce fut plus particulièrement la forme des diagrammes d'équilibre de ces systèmes.

Pour le premier d'entre eux la zone hétérogène est relativement restreinte et la région critique se trouve être placée très sensiblement vers le milieu de la courbe de trouble.

Pour le second, la zone hétérogène est beaucoup plus étendue, la région critique se trouvant située par ailleurs tout à fait sur un côté de la courbe.

Nous espérions aussi que le système eau - aniline - alcool éthylique pouvait présenter le phénomène de l'inversion des densités des couches au voisinage du point critique, les densités de l'eau et de l'aniline étant très voisines et le mélange binaire de ces deux substances accusant un phénomène semblable à la température de 78°. (Mondain Monval et Schlegel (9)).

Contrairement à nos prévisions, l'inversion des couches, quoique extrêmement probable, ne s'est pas réalisée avec l'alcool éthylique, mais, en revanche, le système eau - toluène - alcool éthylique et, par la suite, une douzaine d'autres que nous avons systématiquement examinés dans ce but, nous ont montré avec une grande netteté ce phénomène de l'inversion des densités des couches.

Il n'existe, d'autre part, aucun travail sur le mélange eau - aniline - alcool éthylique. Quant au système eau - toluène - alcool éthylique, il n'a guère été l'objet que de recherches peu importantes et peu nombreuses.

Nous avons divisé ce travail en deux parties: dans la première nous étudions les densités, indices de réfraction et

tensions superficielles dans les deux systèmes ci-dessous indiqués; la seconde comporte l'étude des viscosités dans ces mêmes systèmes. Nous y recherchons l'influence de la région critique sur cette propriété dans un certain nombre de mélanges ternaires, et nous nous efforçons en même temps d'étendre nos connaissances sur le phénomène de l'opalescence critique. Précisément au cours de cette dernière étude, nous avons eu incidemment la possibilité de mettre en évidence plusieurs relations importantes entre l'opalescence critique et certaines propriétés physiques des couches conjuguées. C'est ainsi qu'une relation se manifeste entre l'indice de réfraction de ces couches et l'intensité de l'opalescence critique, celle-ci pouvant, comme nous l'avons montré sur de nombreux exemples, disparaître complètement lorsque ces indices se rapprochent au point de s'égaliser. Une seconde relation nous est apparue entre la présence ou l'absence d'opalescence et les perturbations de la viscosité des mélanges homogènes au voisinage du point critique.

Thermostat.

Toutes les déterminations relatives aux deux systèmes:

eau - aniline - alcool éthylique

eau - toluène - alcool éthylique

furent effectuées à la température de 25°.

Nous disposions de trois thermomètres gradués au 1/10^me entre 0 et 100°. Nous avons vérifié pour chacun d'eux les points fixes de 0, 100 et 32,4° (point de transition $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$) et précisé le point de l'échelle qui correspondait à 25°. Les trois thermomètres furent placés au thermostat et la concordance des trois indications fut contrôlée. En même temps nous avons relevé le point de 25° sur un thermomètre Beckmann gradué au 1/100^me de degré.

Pour le thermostat nous avons utilisé une cuve métallique émaillée d'une capacité d'environ 30 litres. La source froide était constituée par l'atmosphère; comme source de chaleur nous utilisons le courant électrique traversant une résistance de 100 ohms constituée par un fil d'acier RNC 2

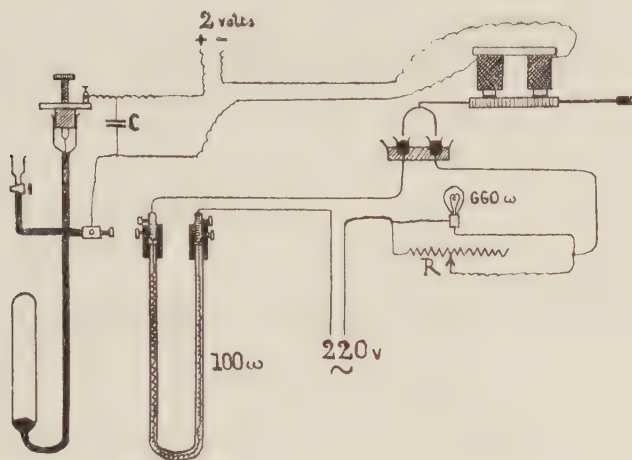


Fig. IX

de $2/10^{me}$ enroulé en spirale et contenue dans un tube en U en verre pyrex rempli d'huile de paraffine. Le schéma ci-contre (figure IX) montre le montage réalisé:

«C» est un petit condensateur téléphonique empêchant la formation d'étincelles à la surface du mercure et qui permet ainsi d'éviter l'encrassement du tube capillaire du régulateur à toluène.

L'agitation du bain était obtenue par une hélice entraînée par une turbine à eau. Etant donné la grande masse de l'eau la température du thermostat demeurait constante à $0,03^o$ près.

PREMIERE PARTIE.

Système Eau - Aniline - Alcool éthylique.

Ce système n'a pratiquement fait l'objet d'aucune étude, ni en ce qui concerne son diagramme de solubilité réciproque, ni au point de vue des propriétés physiques de la zone homogène. Il présente pourtant de l'intérêt et divers auteurs le mettent à la base d'une méthode d'analyse des vins (Duboux et Dutoit 10) et (11) ou de l'alcool aqueux (12).

Cette méthode consiste à préparer un mélange avec des proportions déterminées d'aniline d'une part, d'alcool ou du vin à examiner d'autre part, et à déterminer au 1/10^{me} de degré près, la température de trouble du mélange. On se réfère à une table établie empiriquement au préalable par les auteurs.

Le diagramme d'équilibre que nous avons tracé peut éventuellement servir au même but, à condition de travailler à 25°.

A notre connaissance les propriétés physiques des mélanges d'alcool et d'aniline n'ont pas été étudiées. Quant au système binaire eau - aniline, c'est surtout la solubilité réciproque qui a fait l'objet d'un certain nombre de travaux.

Produits utilisés : Nous avons particulièrement veillé à ce que les produits qui servaient à nos expériences présentaient un haut degré de pureté.

Aniline : L'aniline provenait des usines S. A. pour l'Industrie Chimique Mulhouse-Dornach qui nous livraient un produit de très bonne qualité, à peine jaunâtre. En le soumettant alternativement à deux dessiccations sur Na_2SO_4 anhydre et à deux rectifications sous vide, nous avons obtenu de l'aniline pratiquement incolore. Ses propriétés physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	QUIQUEREZ	AUTRES AUTEURS
Pt de congélation	— 6°,22	— 6°,55 Schlegel — 6,10 Timmermans
Pt d'ébullition	182,8 / 741 mm Hg	184,4 / 760 mm Timmermans
Densité	$D_4^{25} = 1,0175$	$D_4^{25} = 1,01747$ Timmermans
Indice de réfraction	$n_D^{25} = 1,5823$ $n_D^{15} = 1,5872$	$n_D^{15} = 1,5887$ Timmermans
Viscosité	$\eta_{25} = 0,03730$	$\eta_{25} = 0,03740$ Dunstan Hilditch = 0,03785 Bingham = 0,03640 Ssachanow

Conservé en flacon brun, hermétiquement bouché, le flacon étant lui même préservé de la lumière, ce produit gardait intégralement ses qualités initiales, même après plusieurs mois. Il n'en est pas de même pour de l'aniline rectifiée sous pression ordinaire.

Alcool : Le produit initial dont nous disposions était de l'alcool éthylique à 99,8%. Pour enlever les dernières traces d'eau nous avons soumis ce produit à une rectification après addition d'une quantité de sodium correspondant au 2/10% d'eau résiduaire. L'appareil de distillation avait été séché au préalable par un courant d'air chaud, le réfrigérant aboutissait à un flacon fermé par un bouchon en

caoutchouc et communiquant avec l'atmosphère par un tube rempli de CaCl_2 anhydre.

L'alcool obtenu présentait les caractéristiques suivantes:

	QUIQUEREZ	AUTRES AUTEURS
Pt d'ébullition	78°,0 / 750 mm Hg	78°,3 / 760 mm
Densité	$D_4^{25} = 0,7853$	0,7850 Barbaudy 0,7852 Lalande
Indice de réfraction	$n_D^{25} = 1,3591$	1,3592 Barbaudy 1,3591 Lalande
Viscosité	$\eta_{25} = 0,01085$	0,01084 Goldschmidt 0,01099 Bingham, White

La densité constitue un très bon critère de pureté de l'alcool éthylique; de même la viscosité; de très faibles quantités d'eau agissent en effet dans le sens d'une notable augmentation de ces propriétés.

Eau : L'eau employée était distillée.

Tracé de l'isotherme de trouble à 25°.

Nous avons déterminé les points de la courbe de trouble à 25° en ajoutant à un mélange d'eau et d'aniline de l'alcool jusqu'à disparition du trouble. Dans un ballon de 50 cc fermé par un bouchon en caoutchouc nous avons constitué par pesée au 1/2 mgr près le mélange (eau - aniline); nous avons alors ajouté de suite de l'alcool de façon à nous trouver assez près de la courbe de trouble. Après la mise en équilibre à la température de 25°, nous avons continué à ajouter goutte à goutte de l'alcool jusqu'à disparition du trouble. L'alcool ajouté fut alors pesé.

Pour des points situés aux extrémités de la courbe, nous avons procédé un petit peu différemment. Au lieu d'ajouter

de l'alcool à un mélange d'eau et d'aniline, nous y avons ajouté soit un mélange d'alcool et d'aniline, riche en aniline, soit un mélange d'eau et d'alcool, riche en eau. On passe ainsi plus franchement de la zone hétérogène dans la zone homogène et la précision des mesures est augmentée.

Pour la solubilité réciproque à 25° de l'eau et de l'aniline nous avons jugé inutile d'en reprendre la détermination. De nombreux travaux ont en effet été effectués à ce sujet. Nous adoptons les valeurs de Hill et Macy (13) qui donnent les compositions suivantes:

phase aqueuse	3,66 gr. % aniline
phase aniline	94,78 gr. % aniline

Précision de nos déterminations : C'est aux deux extrémités de la courbe de trouble que les déterminations sont les moins précises. La tension interfaciale des deux couches étant très grande, il est nécessaire d'agiter fortement le mélange après addition de chaque goutte pour être bien assuré que le trouble persiste toujours. L'erreur la plus notable dans nos déterminations provient de ce qu'on aura ajouté trop d'alcool (ou trop du mélange eau - alcool par ex.). Pour la plus grande partie de la courbe la quantité d'alcool ajoutée (environ 3 à 4 gr.) est exacte à une goutte soit à 0,01 gr. près. C'est en particulier le cas de la partie centrale de la courbe où les déterminations sont les plus précises. Dans le tableau (I) seule la première décimale peut par conséquent être considérée comme exacte.

Nous observons l'opalescence critique dans une zone s'étendant le long de la courbe de trouble approximativement entre les points 8 et 15 (points marqués par astérisque). On sait que ce remarquable phénomène de l'opalescence critique a été signalé pour la première fois par Guthrie (14) et Rothmund (15). Il se caractérise par le fait que des mélanges liquides partiellement miscibles, amenés à l'état homogène et au voisinage du point critique de solubilité par des conditions déterminées de concentration et de température, montrent une teinte généralement bleutée ou verdâtre quand on les observe par réflexion.

TABLEAU I.

Point N ^o	gr. % alcool	gr. % aniline	gr. % eau
1	0	3,66	96,34
2	7,10	4,17	88,73
3	11,83	4,86	83,31
4	14,48	5,34	80,18
5	19,29	8,16	72,55
6	20,00	8,94	71,06
7	22,54	14,96	62,50
* 8	23,29	19,74	56,97
* 9	23,52	23,00	53,48
*10	23,55	26,26	50,19
*11	23,60	29,67	46,73
*12	23,55	35,21	41,22
*13	23,24	39,03	37,73
*14	22,69	44,72	32,59
*15	21,73	49,81	28,46
16	20,34	55,63	24,03
17	18,13	62,36	19,51
18	13,74	72,33	13,93
19	11,42	76,70	11,91
20	8,62	81,66	9,72
21	5,93	86,09	7,88
22	4,54	88,63	6,83
23	0	94,78	5,22

Le système eau - aniline - alcool éthylique présente ce phénomène avec une intensité particulièrement accusée. Cette forte opalescence ne nous gêne pourtant pas dans la détermination de la courbe de trouble. En effet, une solution opalescente reste toujours transparente quand on l'observe par transmission. La démixtion qui apparaît soit à la suite d'une variation de température, soit du fait d'un changement de concentration, transforme la solution en une véritable émulsion qui se présente sous la forme d'un trouble laiteux. En opérant, comme nous l'avons fait, par changement de concentration à température fixe, cette transition entre les deux états s'observe sans aucune difficulté. Il n'en est pas toujours de même quand on procède par variation de la température à concentration fixe.

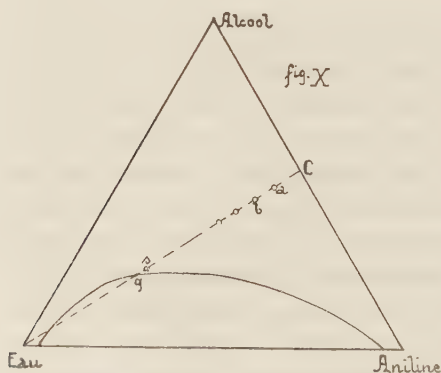
Densité des mélanges à 25°.

Pour la détermination de ces densités nous avons employé la méthode du flacon. Nous utilisions toujours deux mêmes flacons à col étroit et gradué, dont la capacité était d'environ 20 cc. Cette capacité fut avant tout soigneusement déterminée avec de l'eau à la température de 25°.

Nos densités sont toutes calculées par rapport à celle de l'eau à 4°. Il a toujours été tenu compte également de la poussée de l'air, correction qui n'est pas négligeable.

Les mélanges furent constitués dans le flacon à densité même, par pesée directe des constituants; le liquide fut alors rendu homogène par un grand nombre de renversements du flacon; après un séjour d'une heure dans le thermostat on ajustait le niveau du liquide dans le col du flacon en absorbant l'excès par des rubans de papier Joseph. Le flacon fut alors pesé au 0,0001 gr. près.

Notre but était de déterminer les densités dans la zone homogène jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble, de déduire ensuite graphiquement les densités le long de cette courbe de trouble. Nous avons donc procédé comme il suit:



Nous constituons par pesée un mélange à proportions connues (C par ex.) d'alcool et d'aniline (fig. X). Nous déterminons alors les densités des mélanges réalisés en ajoutant à C des proportions croissantes d'eau (a b s).

Nous construisons la courbe donnant la variation de ces densités en fonction de la teneur en eau et par une légère extrapolation nous connaissons la densité en «q» sur la courbe de trouble.

TABLEAU II.

Densités et indices des mélanges
Eau - Aniline - Alcool étyhl.

Alcool + 6,30 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,7995	1,3710
7,57		1,3723
10,67	0,8279	1,3724
15,35		1,3723
20,64	0,8516	1,3720
29,09	0,8709	1,3705
37,36	0,8891	1,3685
48,36	0,9130	1,3654
59,08	0,9345	1,3608
68,32	0,9513	1,3559
79,52	0,9682	1,3483
88,60	0,9800	1,3412
100	0,9970	1,3325

Alcool + 13,56 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8156	1,3848
4,80		1,3850
10,86	0,8421	1,3844
18,00	0,8581	1,3831
29,79	0,8829	1,3796
38,70	0,9012	1,3762
49,30	0,9220	1,3715
59,05	0,9401	1,3656
67,75	0,9545	1,3600
80,67	0,9723	1,3497
88,55	0,9817	1,3425

Alcool + 22,0 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8348	1,4016
11,33	0,8597	1,3989
20,51	0,8778	1,3950
29,16	0,8946	1,3910
39,39	0,9132	1,3852
49,51	0,9310	1,3788
60,26	0,9484	1,3710
68,65	0,9606	1,3640
82,11	0,9769	1,3510
89,71	0,9848	1,3431

Alcool + 31,37 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8555	1,4207
9,38	0,8737	1,4162
18,37	0,8900	1,4107
29,12	0,9083	1,4035
39,66	0,9250	1,3955
50,16	0,9410	1,3866
60,31	0,9553	1,3773
67,45	0,9642	1,3700
70,5	trouble	

Alcool + 40,09 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8751	1,4385
9,79	0,8921	1,4319
20,05	0,9079	1,4236
29,91	0,9223	1,4149
40,46	0,9369	1,4047
49,72	0,9491	1,3950
59,92	0,9613	1,3836
62,2	trouble	

Alcool + 50,69 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8992	1,4613
8,76	0,9122	1,4530
18,99	0,9254	1,4422
29,50	0,9381	1,4302
39,74	0,9493	1,4178
49,33	0,9594	1,4056
51,03	0,9612	1,4031
52,2	trouble	

TABLEAU II.

(Suite).

Alcool + 60,22 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,9222	1,4835
11,57	0,9350	1,4685
20,87	0,9446	1,4560
30,57	0,9537	1,4423
39,02	0,9610	1,4302
40,21	0,9622	1,4284
41,0	trouble	

Alcool + 70,05 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,9449	1,5070
8,02	0,9522	1,4939
14,27	0,9573	1,4836
24,38	0,9648	1,4670
26,28	0,9659	1,4640
27,6	trouble	

Alcool + 80,33 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,9694	1,5318
6,72	0,9740	1,5189
10,86	0,9763	1,5111
16,11	0,9788	1,5006
97,13	0,9976	1,3385
16,7	trouble	
95,4		

Alcool + 90,02 % Aniline		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,9929	1,5564
3,62	0,9947	1,5483
7,29	0,9960	1,5398
10,0	trouble	

Aniline pure		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	1,0175	1,5823
2,00	1,0178	1,5775
4,54	1,0179	
96,92	0,9983	
97,45	0,9981	1,3386

TABLEAU III.

Densités et indices des couches.

Composition en gr. %				
Eau	Aniline	Alcool	D_4^{25}	n_n^{25}
5,22	94,78	—	1,0180	1,5700
10,0	81,0	9,0	0,9972	1,5336
18,7	66,9	16,4	0,9790	1,4992
27,6	50,7	21,7	0,9673	1,4619
41,0	35,5	23,5	0,9630	1,4272
45,5	30,9	23,6	0,9622	1,4171
52,2	24,2	23,6	0,9625	1,4013
62,2	15,1	22,7	0,9640	1,3808
70,5	9,25	20,25	0,9680	1,3670
95,4	3,7	0,9	0,9980	1,3410
96,34	3,66	—	0,9990	1,3407

Point critique

Nous avons ainsi tracé dix courbes distinctes en partant de dix mélanges différents d'alcool et d'aniline.

Pour les densités des mélanges d'eau et d'aniline nous avons effectué deux déterminations, l'une relative à un mélange riche en aniline, l'autre se rapportant à un mélange riche en eau. Nous connaissons deux valeurs de Schwes (16) qui donne pour le mélange 3,079% d'aniline $D_4^{25} = 0,9983$ et pour 95,455% d'aniline $D_4^{25} = 1,0179$.

Les valeurs trouvées par nous sont en très bon accord avec celles-ci. Les densités des mélanges d'eau et d'alcool à 25° furent prises dans les Int. Crit. Tables III/116.

Le tableau II résume les résultats de ces déterminations. Pour les isothermes de densité qui coupent la courbe de trouble nous donnons également la teneur en eau de ce point d'intersection. Grâce à cette teneur et à la valeur exprimant la composition des mélanges de départ d'alcool et d'aniline, nous pouvons établir le tableau III qui donne la densité pour un certain nombre de points de l'isotherme de trouble.

On trouve l'interprétation graphique des tableaux II et III dans la fig. XI. En abscisse nous portons les gr. % d'eau

Système Eau - Alcool éthylique - Aniline.

Densités à 25°.

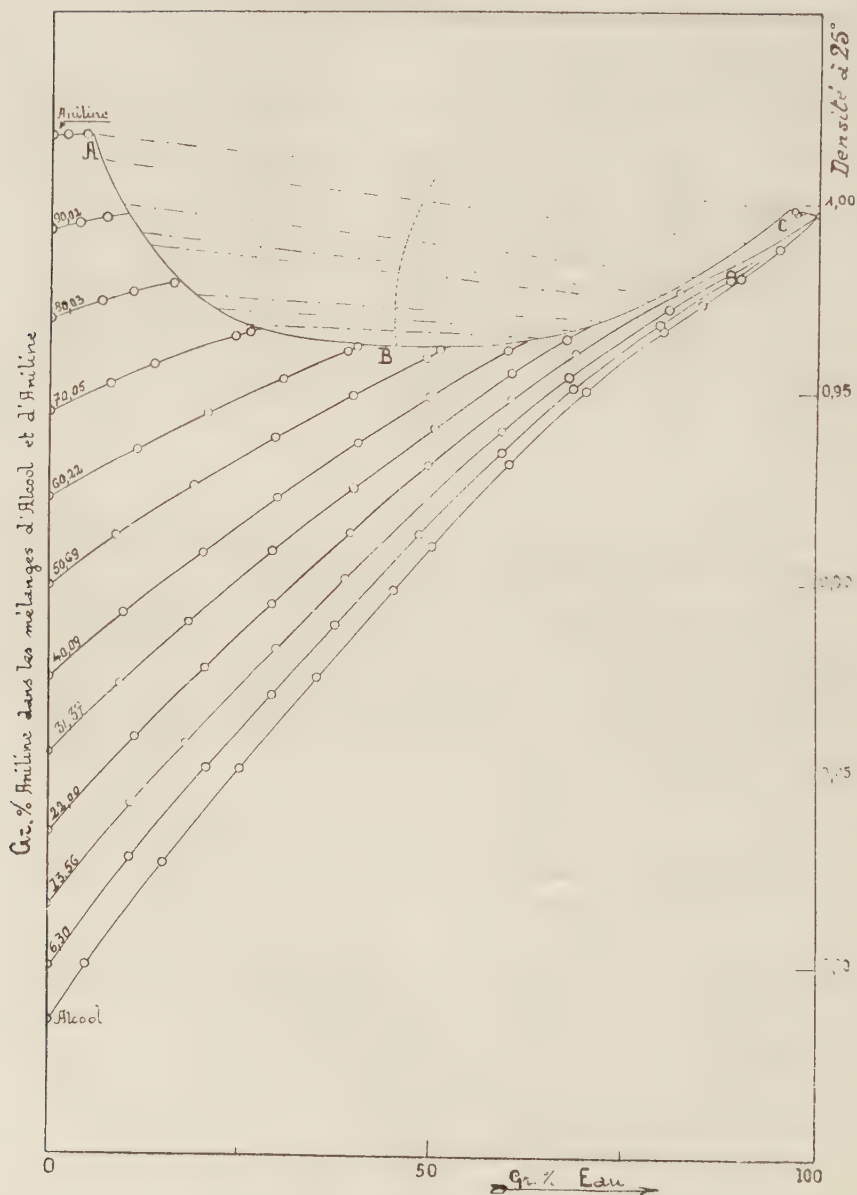


Fig. XI

ajoutée aux mélanges de départ d'alcool et d'aniline; en ordonnée, les densités. A l'origine de chacune des courbes nous avons inscrit la teneur en aniline des mélanges binaires d'alcool et d'aniline. La courbe (A B C) qui joint les extrémités des isothermes de densité exprime la variation de la densité le long de la courbe de trouble en fonction de la teneur en eau.

Indices de réfraction des mélanges à 25°.

Pour la détermination des indices de réfraction nous disposions d'un réfractomètre de Féry grand modèle, donnant la quatrième décimale. Un petit thermostat entourant la cuve de l'appareil permettait de maintenir la constance de la température. Cette même cuve est suffisamment fermée pour que pendant la durée d'une mesure, on ne puisse observer pratiquement aucune variation d'indice par suite d'une évaporation partielle. Les observations effectuées sont relatives à la raie D du sodium.

Ce sont les mélanges qui avaient été constitués pour la détermination des densités qui ont servi pour les mesures d'indices. A cet effet, après la dernière pesée des flacons à densité, nous les suspendions à nouveau dans le thermostat pendant environ 15 minutes, puis leur contenu était versé dans la cuvette du réfractomètre. Un thermomètre donnant le $1/10^{\text{me}}$ de degré permettait d'agiter le liquide et d'assurer ainsi un plus rapide établissement de l'équilibre de la température. Après 5 minutes au maximum cet équilibre était réalisé et la mesure d'indice effectuée aussitôt. Les résultats de ces déterminations sont condensés dans le tableau II.

De même que pour les densités nous avons extrapolé légèrement nos résultats dans le but de connaître les indices de réfraction le long de la courbe de trouble (tableau III). La courbe (A B C) de la fig. XII exprime graphiquement la variation d'indice des deux couches en fonction de leur teneur en eau.

Système Eau - Alcool éthylique - Aniline.

Indices de réfraction.

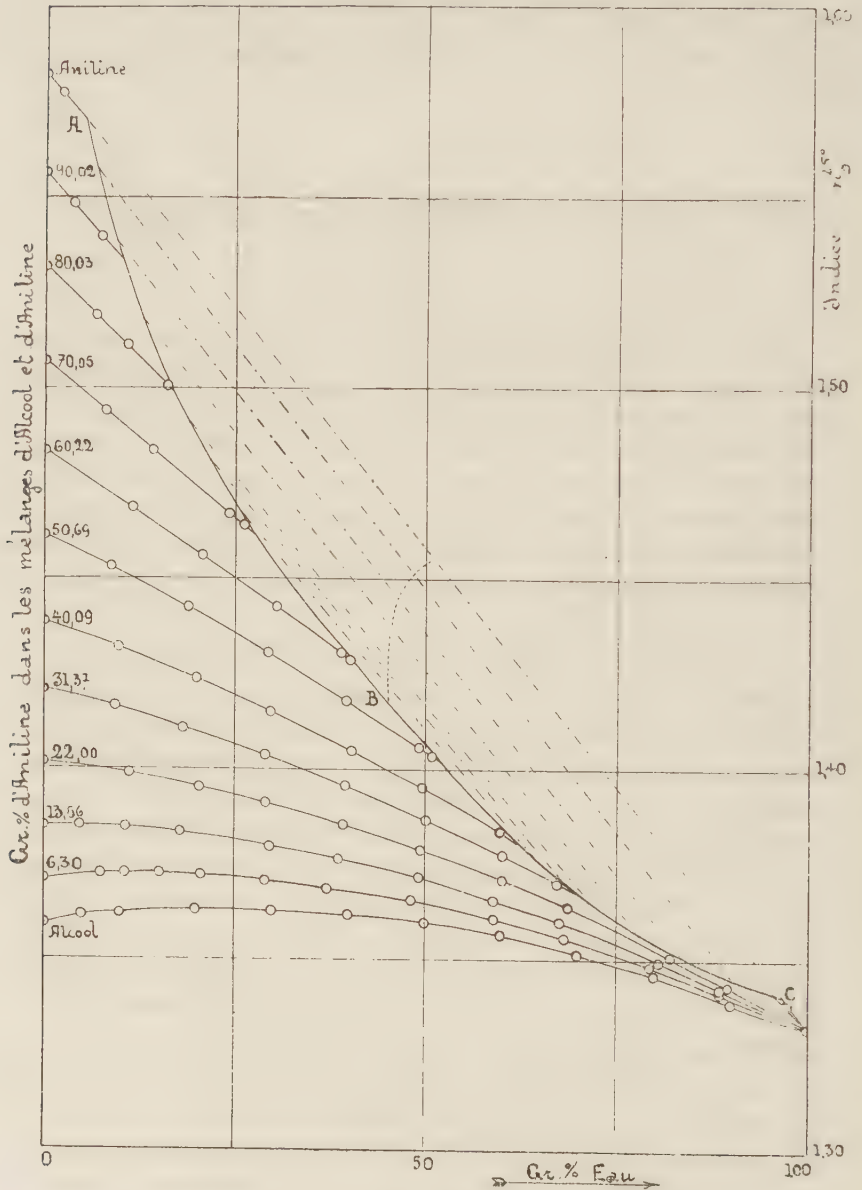


Fig. XII

Dans le diagramme de la fig. XII nous avons porté en abscisse les gr. % d'eau ajoutée aux différents mélanges d'alcool et d'aniline. La composition de ces derniers mélanges est indiquée à l'origine de chacune des courbes correspondantes. En ordonnée nous avons porté les valeurs des indices de réfraction.

Détermination des solutions conjuguées.

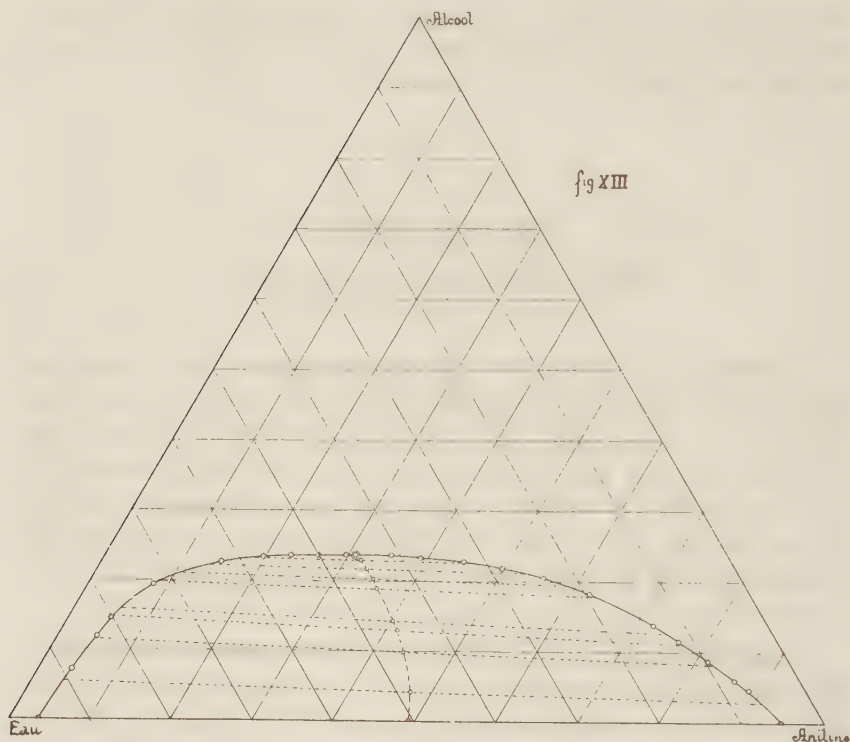
Comme on le sait, on appelle solutions conjuguées les deux phases liquides en équilibre dans les conditions de pression et de température déterminées. Connaissant d'après les diagrammes des fig. XI et XII la variation de la densité et de l'indice de réfraction le long de la courbe de trouble, il nous était facile par une simple détermination de la densité ou de l'indice, de préciser la composition des solutions conjuguées.

Dans un entonnoir à robinet bouché à l'éméri nous composions par pesée des constituants le mélange complexe (environ 100 cc.) correspondant à un point de la phase hétérogène. A l'extrémité de la tige de l'entonnoir fut passé un tube en caoutchouc à vide portant lui-même une boule de verre formant lest. Pendant l'immersion au thermostat l'entonnoir restait ainsi vertical et l'eau ne pouvait mouiller intérieurement sa tige. Après avoir agité à plusieurs reprises nous laissons les deux couches se séparer quantitativement.

Une partie de la couche supérieure fut alors prélevée avec une pipette à écoulement lent légèrement chauffée au préalable au dessus de 25°. Le liquide prélevé fut coulé directement dans un flacon à densité en vue de la détermination du poids spécifique à 25°, puis de l'indice de réfraction comme il a été décrit plus haut. Pour la couche inférieure, nous retirions l'entonnoir à robinet du thermostat sans agiter le liquide, dégagions avec précaution sa tige du tube de caoutchouc et laissons écouler le liquide dans un second flacon

Système Eau - Alcool - Aniline.

Isotherme de trouble à 25°.



à densité. L'accord entre les résultats obtenus par mesure de la densité et ceux obtenus par mesure de l'indice étaient toujours très bons; les écarts maxima étaient de l'ordre de 0,5%.

Dans le tableau IV nous résumons les résultats de ces déterminations. Nous y donnons: la composition des complexes formés, la composition des solutions conjuguées correspondantes avec leur densité et leur indice de réfraction.

Rothmund (15) fut le premier à appliquer la loi du diamètre rectiligne de Cailletet et Mathias (17) à des systèmes liquides séparés en deux couches. A l'appui de considérations théoriques, il a montré que le lieu des milieux des cordes qui joignent les points figuratifs des solutions conjuguées coupe la courbe de solubilité réciproque au point critique. En effet il est évident qu'en ce point les concentrations des deux cou-

ches, comme d'ailleurs toutes leurs propriétés physiques, tendent vers une même valeur; par conséquent le point critique fait partie du diamètre rectiligne. Les nombreuses observations de cet auteur sur des mélanges binaires semblent montrer que la ligne qui joint les milieux des droites de conjugaison est une courbe assez voisine d'une droite, sauf au voisinage du point critique où l'on observe souvent de légères déviations.

Jones et Betts (18) attribuent ces courbures à la présence d'impuretés ou à la formation d'un troisième constituant : hydrate, polymère ou composé d'addition.

A l'appui des résultats du tableau IV nous avons tracé dans la fig. XIII les droites de conjugaison et la courbe qui joint leur milieu. Ce diagramme nous permet de situer avec une bonne précision le point critique pour lequel nous donnons :

Eau	45,5 gr. %
Aniline	30,9 gr. %
Alcool	23,6 gr. %

Nous pouvons remarquer que le lieu des milieux des droites de conjugaison n'est nullement une droite. L'allure de cette courbe est en effet essentiellement conditionnée par le coefficient de partage du constituant soluble à la fois dans les deux autres, dans notre cas de l'alcool.

TABLEAU IV.

	Complexe			Couche supérieure					Couche inférieure				
	Eau gr. o/o	Anil. gr. o/o	Alc. gr. o/o	Eau gr. o/o	Anil. gr. o/o	Alc. gr. o/o	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵	Eau gr. o/o	Anil. gr. o/o	Alc. gr. o/o	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
1	47,93	47,90	4,17	90,3	4,1	5,6	0,9900	1,3457	6,2	91,0	2,8	1,0110	1,5574
2	45,60	44,82	9,58	83,6	4,9	11,5	0,9810	1,3514	9,3	82,7	8,0	0,9997	1,5385
3	43,84	43,56	12,60	79,8	5,5	14,7	0,9766	1,3552	11,6	77,4	11,0	0,9919	1,5244
4	42,94	43,12	13,94	78,2	5,9	15,9	0,9749	1,3569	12,9	74,5	12,6	0,9887	1,5179
5	40,34	41,13	18,53	71,5	8,8	19,7	0,9697	1,3657	19,0	63,1	17,9	0,9759	1,4910
6	40,18	39,88	19,94	68,4	10,6	21,0	0,9667	1,3705	21,8	58,8	19,4	0,9721	1,4811
7	40,49	38,15	21,36	64,2	13,6	22,2	0,9647	1,3772	26,0	52,9	21,1	0,9685	1,4673
8	46,04	31,07	22,89	58,25	18,6	23,15	0,9627	1,3890	32,0	45,6	22,4	0,9647	1,4490

Remarque : Pour les complexes 7 et 8 l'analyse des couches conjuguées est uniquement faite par la mesure de l'indice de réfraction. Comme nous voyons en effet sur la fig. XI les solutions conjuguées de la région critique ont des densités à peine différentes, alors que leurs indices sont sensiblement distincts. (Fig. XII.)

Tensions superficielles.

Pour la détermination des tensions superficielles du système eau-aniline-alcool éthylique nous avons d'abord travaillé dans la zone homogène. Comme précédemment les mesures furent effectuées le long d'un certain nombre de droites partant du côté aniline - alcool et aboutissant au sommet Eau. Nous avons employé la méthode de l'ascension capillaire plus particulièrement indiquée pour l'étude des mélanges volatiles. L'alcool ayant en effet une tension de vapeur relativement élevée, la méthode de la pesée des gouttes ne pouvait nous donner de bons résultats, une évaporation partielle de ce constituant étant pratiquement inévitable. Comme l'a d'autre part montré Reynolds (19) cette méthode entachée d'une erreur constante.

Pour ces mesures de tensions superficielles, effectuées d'ailleurs simultanément avec celles de viscosité, la cuve émaillée du thermostat fut remplacée par une cuve parallélépipédique en cuivre dont la base mesurait 30×13 cm et dont la hauteur était de 50 cm et possédant deux faces latérales constituées par des glaces de verre.

Le liquide étudié est contenu dans un tube d'environ 3 cm de diamètre, tube qui plonge dans l'eau du thermostat. Le capillaire d'une longueur de 23 cm possède un diamètre moyen de 0,05 cm. Il est surmonté d'un réservoir d'environ 10 cc. comme le montre le schéma ci-contre. L'ensemble peut servir en même temps de viscosimètre. L'équilibre de température établi, on fait monter et descendre le liquide dans la

capillaire à plusieurs reprises, puis on laisse le niveau se stabiliser librement. L'ascension capillaire est déterminée au moyen d'un cathétomètre permettant de lire le $1/20^e$ de millimètre.



Si nous appelons

r le rayon du tube capillaire,

h la hauteur du liquide dans le capillaire,

d la densité du liquide

$g = 981$ cm/sec/sec.

la loi de Jurin nous donne l'équation

$$\pi \cdot 2 \cdot r \cdot \alpha \cdot \cos \Theta = h \cdot r^2 \cdot \pi \cdot d \cdot g$$

Θ qui est l'angle de raccordement devient zéro pour un liquide qui mouille parfaitement,

$$\text{d'où tension superficielle } \alpha = \frac{r h g d}{2}$$

Pour un autre liquide, à la même température et à condition que nous faisons affleurer au même endroit (a) du capillaire le ménisque de la colonne de liquide, on aura

$$\alpha' = \frac{r \cdot h' \cdot d' \cdot g}{2}$$

d'où le rapport :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{h d}{h' d'}$$

$$\alpha = \frac{\alpha'}{h' d'} h \cdot d$$

Nous éliminons donc ainsi la grandeur « r » et :

$$\alpha = K \cdot h \cdot d.$$

Nous avons pris l'eau comme liquide de comparaison. Pour un capillaire donné il nous suffira de déterminer à 25^o l'ascension capillaire de l'eau pour avoir la constante « K ». Nous prenons pour la tension superficielle de l'eau la valeur

$$\alpha_{25}^{H_2O} = 71,97 \quad (20).$$

Les tensions superficielles des mélanges d'eau et l'alcool éthylique à 25° ont été mesurées notamment par Bircumshaw (21) qui employa la méthode de la pesée des gouttes et par Buttler et Wightman (22) qui utilisent la méthode de la tension maximum des bulles. Tandis que ces auteurs donnent pour l'alcool des valeurs sensiblement analogues

$$\begin{aligned}\alpha_{25} &= 22,03 \quad \text{pour le premier} \\ \alpha_{25} &= 21,93 \quad \text{pour les seconds}\end{aligned}$$

Ramsay et Shields donnent également $\alpha = 22,03$ pour la température de 20°. Quant à nous nous trouvons $\alpha_{25} = 20,9$.

Cette valeur sensiblement inférieure attira notre attention et nous n'avions pas manqué de reprendre nos mesures avec d'autres capillaires et aussi chaque fois que nous étions amené à préparer une nouvelle quantité d'alcool anhydre. Nous avons toujours trouvé des résultats semblables. Comme nous le verrons plus loin, des mesures effectuées sur d'autres substances (aniline, toluène) nous donnent des valeurs de « α » en bon accord avec les données de la littérature. Ce fait nous a incité à reprendre les mesures de tension superficielle des mélanges d'eau et d'alcool éthylique (Tableau V).

TABLEAU V.

**Viscosité et tension superficielle des mélanges
eau - alcool éthylique.**

Eau gr. %	Viscosité η_{25}°	Tens. sup. α_{25}
0	0,01085	20,9
9,89	0,01422	22,3
20,08	0,01704	23,3
29,73	0,01969	24,4
40,30	0,02196	25,6
49,34	0,02314	26,8
59,96	0,02331	28,4
70,61	0,02149	31,1
80,42	0,01759	36,8
84,95	0,01538	40,5
95,10	0,01074	54,3
100	0,008948	71,97

TABLEAU VI.

Viscosités et tensions superficielles de mélanges
Eau - Alcool - Aniline.

Alcool + 10,08 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,01139	21,7
10,04	0,01486	23,3
20,03	0,01781	24,5
30,04	0,02032	25,6
39,66	0,02225	26,6
50,19	0,02327	27,9
60,20	0,02291	29,4
69,47	0,02100	31,6
78,23	0,01801	35,2
85,09	0,01494	40,3
92,24	0,01176	48,8

Alcool + 19,98 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,01208	22,7
10,01	0,01561	24,2
19,73	0,01845	25,4
29,96	0,02091	26,5
41,24	0,02274	27,7
49,86	0,02325	28,9
59,97	0,02263	30,3
68,74	0,02060	32,0
74,60	0,01872	33,4
82,69	0,01559	37,6
87,97	0,01334	42,5
92,80	0,01138	48,7
95,05	0,01058	53,2

Alcool + 30,68 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,01304	23,8
10,08	0,01665	25,5
20,09	0,01941	26,6
30,04	0,02165	27,9
42,49	0,02326	29,2
49,87	0,02329	30,0
60,03	0,02229	31,2
71,19	0,01945	33,2
71,8	trouble	
84,0	trouble	
87,51	0,01321	41,2
94,93	0,01052	52,1

Alcool + 40,52 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,01428	24,9
10,40	0,01794	26,5
21,69	0,02092	28,0
28,70	0,02240	28,8
37,09	0,02353	29,7
47,29	0,02395	30,7
54,86	0,02343	31,7
61,42	0,02260	32,4
62,0	trouble	
90,2	trouble	
94,61	0,01061	47,6

TABLEAU VI.

(Suite).

Alcool + 50,45 % Aniline			Alcool + 57,0 % Aniline		Alcool + 60,22 % Aniline		
Eau gr. %	η_{25}	α_{25}	Eau gr. %	η_{25}	Eau gr. %	η_{25}	α_{25}
0	0,01574	26,2	39,02	0,02584	0	0,01771	27,8
10,00	0,01929	27,8	*40,91	0,02621	10,28	0,02116	29,2
20,19	0,02199	29,0	*43,12	0,02695	20,70	0,02369	30,6
30,01	0,02373	30,0	*44,79	0,02994	29,95	0,02525	31,6
37,96	0,02469	31,8	*45,14	0,03165	*37,00	0,02630	32,3
46,84	0,02514	32,0			*38,52	0,02698	32,5
*51,82	0,02605	32,3			*40,93	0,03030	32,4
52,6	trouble		* Mélanges montrant l'opa- lescence critique			41,4	trouble
95,33	0,01024	48,3				94,0	trouble
						95,71	0,01001

Alcool + 70,06 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,02022	29,9
8,15	0,02285	31,3
16,41	0,02482	32,4
24,09	0,02650	32,7
26,97	0,02706	32,8
27,8	trouble	

Alcool + 80,36 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,02390	32,6
6,31	0,02555	33,9
11,76	0,02667	34,6
15,84	0,02762	33,7
16,8	trouble	

Alcool + 90,04 % Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,02884	36,7
5,80	0,02963	37,6
7,37	0,02993	37,4
9,15	0,03008	36,3
10,0	trouble	
96,0	trouble	
96,34	0,009451	47,9

Aniline		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,03730	42,6
2,40	0,03618	39,4
3,83	0,03572	39,2
5,02	0,03566	
5,22	0,03581	39,2
96,34	0,009679	43,8
96,87	0,009478	44,4

Système Eau - Alcool éthylique - Aniline.

Tensions superficielles à 25°.

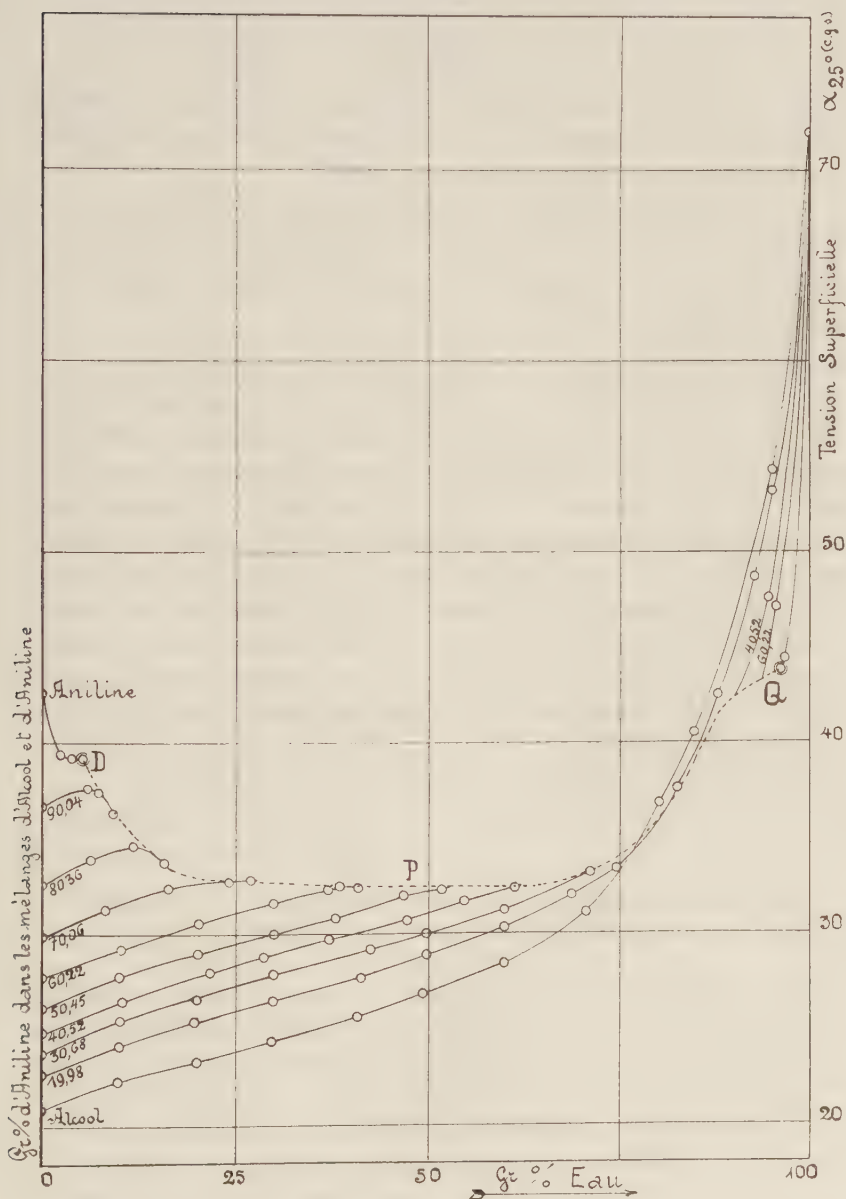


Fig. XIV

Pour les tensions superficielles des mélanges d'alcool et d'aniline, nous n'avons trouvé aucune donnée à ce sujet dans la littérature; nous groupons nos résultats dans le tableau VI qui résume l'ensemble des déterminations des tensions superficielles dans la zone homogène. La valeur de $\alpha_{25} = 42,6$ que nous trouvons pour l'aniline est en très bon accord avec celle d'autres auteurs. L'interpolation des valeurs de Jaeger (23) donne également $\alpha_{25} = 42,6$ de même l'interpolation des valeurs des Crit. T. aboutit à $\alpha_{25} = 42,3$.

Nous avons également effectué quelques déterminations de tension superficielle pour des couches conjuguées (tableau XII); notre manière d'opérer est décrite dans le chapitre des viscosités.

La fig. XIV est construite suivant les mêmes principes que les fig. XI et XII; en ordonnée nous portons les valeurs de la tension superficielle α_{25} . La courbe ponctuée (DPQ) obtenue en reliant les extrémités des isothermes donne la variation de la tension superficielle le long de la courbe de trouble. Remarquons qu'une partie de cette courbe est constituée par une ligne horizontale. Ce fait est bien en accord avec les conclusions d'Antonow (21) à la suite de ses recherches sur les mélanges aniline — amylène et acide isobutyrique - eau. Les travaux de cet auteur montrent qu'au voisinage du point critique les phases conjuguées ont même tension superficielle.

Système Eau - Alcool éthylique - Toluène.

Le système eau - alcool éthylique - toluène a déjà fait l'objet de quelques recherches. Walter Bonner (25) a déterminé la courbe de miscibilité de ce système à 0°. Il ne précise toutefois pas la composition des solutions conjuguées, par ailleurs ses mesures ne peuvent être considérées comme de haute précision. Ormandy et Graven (26) ont déterminé les courbes de miscibilité à plusieurs températures. Les valeurs qu'ils donnent pour la température de 25° sont légèrement dé-

calées par rapport à notre courbe, ce qui doit provenir selon nous de la qualité du toluène utilisé, cet hydrocarbure étant comme l'a fait remarquer Timmermanns (27) des plus difficiles à obtenir à un haut degré de pureté. Curtis (28) met ce système à la base d'une méthode pour l'analyse de l'alcool aqueux analogue à celle déjà décrite lors de notre étude du système eau - aniline - alcool. D. N. Tarassenkow et J. N. Poloskinezwa (29) ont déterminé récemment la miscibilité à 0°, 20° et 40° et ont étudié quelques unes des propriétés physiques telles que les densités, viscosités, tensions superficielles, plus particulièrement le long de la courbe de trouble.

Toluène utilisé : Le toluène pur de Poulenc que nous avions initialement l'intention d'employer possédait bien un point d'ébullition constant, mais sa densité ($D_4^{25} = 0,8603$) et son indice ($n_D^{25} = 1,4975$) ne semblaient pas caractériser réellement un produit chimiquement pur. Nous avons alors préparé nous-même près de 1 kg. 500 de toluène purissime en passant par l'intermédiaire de l'acide p. toluènesulfonique. Le produit de départ que nous avions à notre disposition fut sulfoné d'après la méthode de Chrustschoff (30) (action de l'acide sulfurique 100% sur le toluène à l'ébullition) et le produit de sulfonation fut recristallisé dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide p. toluènesulfonique ainsi obtenu est saponifié par l'acide sulfurique 70% SO_4H_2 à la température de 170°, en même temps que l'on introduit de la vapeur d'eau surchauffée (250 à 300°), (31). Après redistillation et séchage sur le sodium, le toluène avait les caractéristiques suivantes:

	QUIQUEREZ	T. et M.
Pt d'ébullition	109,8 sous 737 mm Hg	110,8 sous 760 mm Hg
Densité	$D_4^{25} = 0,86225$	$D_4^{25} = 0,8623$
Indice de réfraction	$n_D^{25} = 1,4938$ $n_D^{25} = 1,4992$	$n_D^{25} = 1,4998$
Viscosité	$\eta_{25} = 0,005541$	$\eta_{25} = 0,00554$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles de Timmermans et Martin (27) en particulier pour la densité que ces auteurs indiquent comme meilleur critère de pureté.

Isotherme de trouble à 25° : Une trentaine de points de la courbe de trouble ont été déterminés, délimitant ainsi avec une très bonne précision la zone hétérogène. Les points de la partie centrale de la courbe (No. 7 à 18) furent obtenus en ajoutant de l'alcool à un mélange d'eau et de toluène jusqu'à disparition du trouble. Par contre, pour les parties latérales de la courbe, nous avons procédé par addition soit de toluène à un mélange d'eau et d'alcool, soit d'eau à un mélange d'alcool et de toluène. Les résultats de ces déterminations sont reproduits dans le tableau VII.

TABLEAU VII.
Isotherme de trouble des mélanges
Eau - Alcool - Toluène.

Point N°	Alcool gr. %	Toluène gr. %	Eau gr. %
1	37,74	0,89	61,37
2	41,95	1,27	56,78
3	47,31	2,81	49,88
4	49,88	3,69	46,43
5	51,27	4,79	43,94
6	52,91	5,69	41,41
7	54,97	8,00	37,03
8	56,35	10,57	33,08
9	56,81	12,25	30,94
10	57,13	15,10	27,77
11	56,64	18,53	24,83
12	55,94	21,94	22,12
13	54,76	25,57	19,67
14	53,02	29,51	17,47
15	50,29	34,54	15,17
16	49,84	35,39	14,77
*17	47,29	39,63	13,08
*18	43,82	44,87	11,31
*19	42,02	47,65	10,33
*20	39,10	51,70	9,20
*21	35,95	56,21	7,84
*22	33,38	59,64	6,98
*23	30,48	63,70	5,82
*24	26,91	68,24	4,85
25	21,34	75,27	3,39
*Mélanges montrant l'opa- lescence.	26	17,95	79,69
	27	14,52	83,80
	28	10,10	88,9
	29	5,92	93,72
			0,36

La solubilité réciproque de l'eau et du toluène a été déterminée par quelques auteurs. Horiba (32) donne pour la solubilité du toluène dans l'eau à 25° : 0,055 gr. toluène dans 100 gr. d'eau. Gross et Saylor (33) donnent une valeur semblable (0,057 gr. pour 100 gr. d'eau à 30°). Pour la solubilité de l'eau dans le toluène, les résultats des différents auteurs sont moins concordants. La littérature indique :

0,055% Uspenski (34),

0,051% Rosenbaum et Walton (35),

0,045% Tarassenkow et Poloshinzewa (36).

La zone de l'opalescence critique s'étend à peu près du point 16 au point 24. Ce dernier phénomène semble être moins intense que dans le cas du système eau - aniline - alcool.

Densités et indices à 25°.

Les densités et indices de réfraction des mélanges d'eau, d'alcool et de toluène ont été déterminés suivant les mêmes principes que dans les systèmes précédents. Dans la zone homogène, les mesures ont été faites le long de droites partant d'un point du côté alcool - toluène et se dirigeant vers le sommet Eau. Les déterminations ont été effectuées jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble, comme on peut le voir sur les fig. XV et XVI qui les reproduisent graphiquement. Les résultats sont réunis dans le tableau VIII qui donne pour les différents mélanges de départ d'alcool et de toluène la variation de densité et d'indice en fonction de la teneur croissante en eau. Nous mentionnerons également dans ce tableau le % d'eau du point d'intersection de la courbe de trouble avec la droite suivant laquelle les mesures sont échelonnées. Cette valeur et les courbes (A B C D) et (F G H I) respectivement des fig. XV et XVI résultant de l'extrapolation de nos mesures, nous permettent l'établissement du tableau IX qui donne la densité et l'indice de réfraction pour un point donné de la courbe de trouble.

TABLEAU VIII.

Densités et indices des mélanges
Eau - Toluène - Alcool.

Alcool + 10,00 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,7932	1,3716
9,29		1,3725
11,99	0,8249	1,3728
23,62	0,8523	1,3717
30,09	0,8671	1,3708
39,01	0,8870	1,3684
44,4	trouble	

Alcool + 20,06 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8008	1,3843
10,18	0,8264	1,3841
17,68	0,8434	1,3825
20,74	0,8502	1,3818
27,79	0,8656	1,3798
28,8	trouble	

Alcool + 30,07 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8084	1,3967
7,05	0,8253	1,3958
13,75	0,8400	1,3939
20,20	0,8538	1,3916
20,7	trouble	

Alcool + 40,26 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8160	1,4101
4,11	0,8254	1,4090
7,10	0,8341	1,4076
15,14	0,8485	1,4041
15,3	trouble	

Alcool + 50,33 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8241	1,4232
6,92	0,8378	1,4198
11,32	0,8469	1,4176
11,4	trouble	

Alcool + 60,25 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8308	1,4368
5,12	0,8408	1,4336
8,2	trouble	

TABLEAU VIII.

(Suite).

Alcool + 70,26 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8384	1,4502
4,10	0,8460	1,4475
5,1	trouble	

Alcool + 80,08 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8458	1,4641
1,44	0,8482	1,4628
2,7	trouble	

Alcool + 84,61 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8493	1,4711

Alcool + 91,04 % Toluène		
gr. % Eau	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
0	0,8545	1,4803

TABLEAU IX.

Densités et indices des couches.

Eau gr. %	Toluène gr. %	Alcool gr. %	D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
2,7	77,9	19,4	0,8505	1,4615
5,1	66,7	28,2	0,8480	1,4469
8,1	55,4	36,5	0,8465	1,4310
11,4	44,6	44,0	0,8471	1,4175
15,3	34,1	50,6	0,8490	1,4040
20,7	23,8	55,5	0,8548	1,3911
28,8	14,3	56,9	0,8680	1,3796
41,4	5,85	52,75	0,8926	1,3680

Système Eau - Alcool éthylique - Toluène.

Densités à 25°.

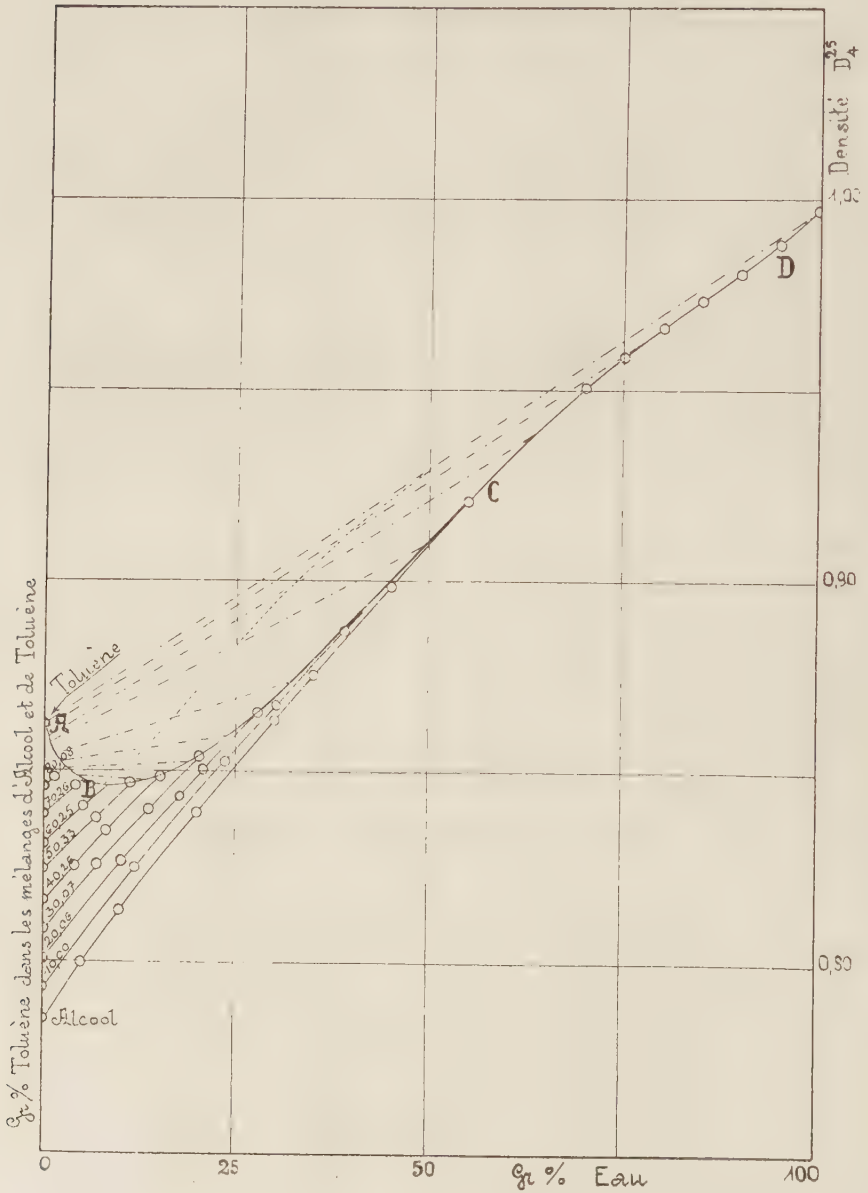


Fig. XV

Système Eau - Alcool éthylique - Toluène.

Indices de réfraction.

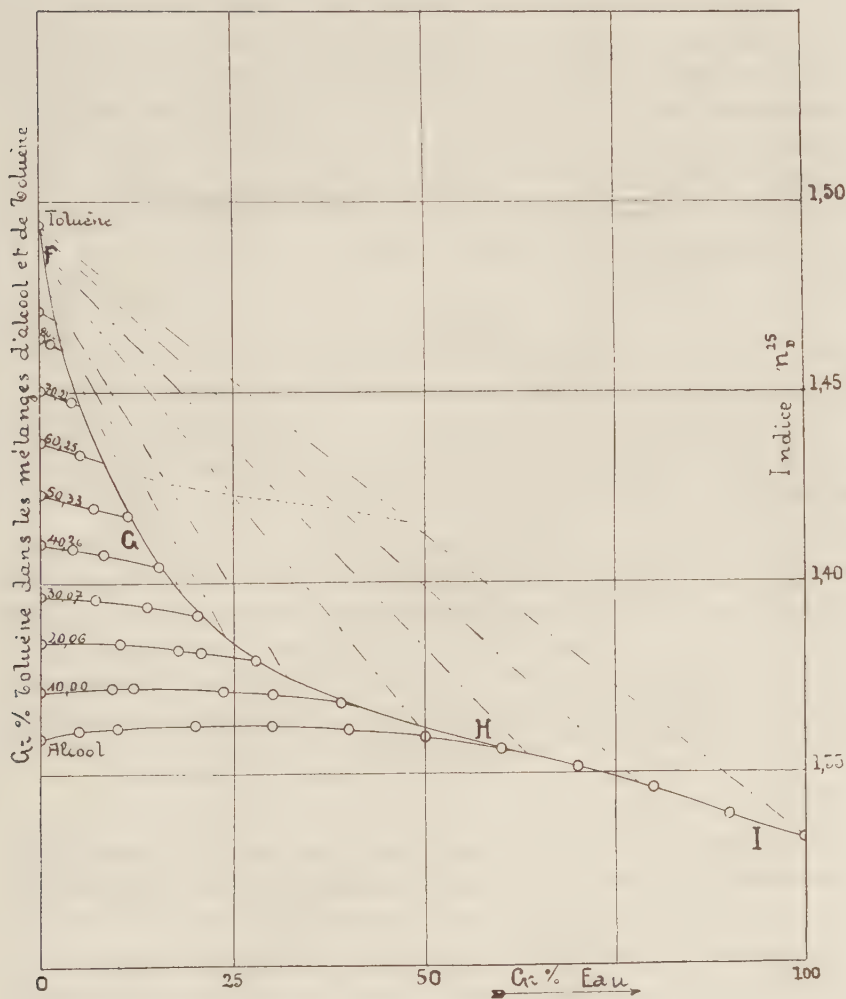


Fig. XVI

Composition des solutions conjuguées.

Inversion des densités des couches.

C'est encore grâce à la connaissance de la loi de variation de la densité et de l'indice de réfraction le long de la courbe de trouble que nous avons déterminé la composition des couches conjuguées. Les mesures ont été faites pour sept complexes différents et les résultats sont groupés dans le tableau X. Le mode opératoire a été décrit au cours de l'étude du système eau - aniline - alcool.

TABLEAU X.

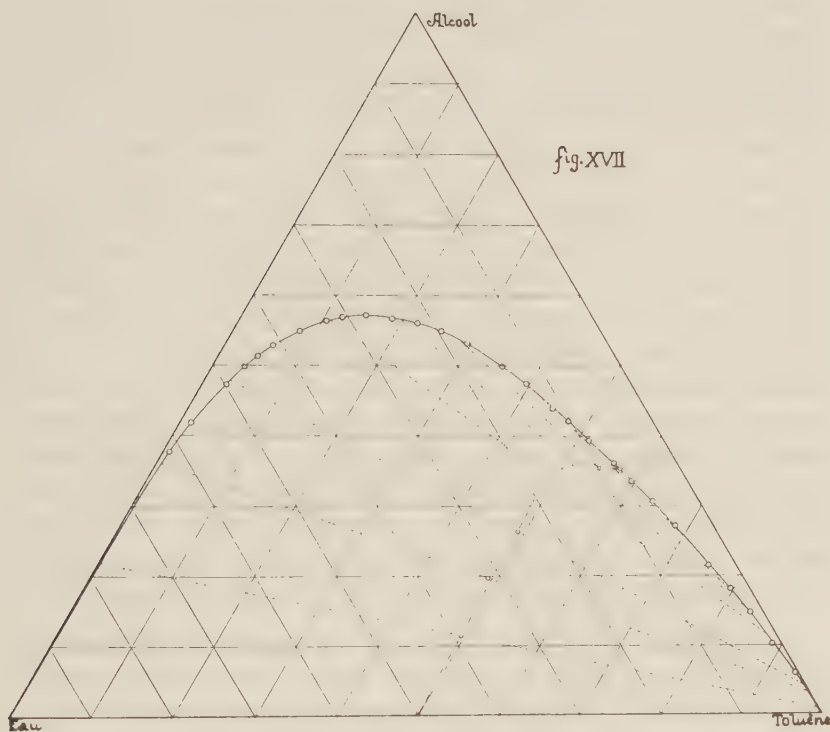
	Complexe			Couche supérieure					Couche inférieure				
	Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0		Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0		D ₄ ²⁵	n _D ²⁵	Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0		D ₄ ²⁵	n _D ²⁵
1	47,09	39,39		—	99,0		0,8611	1,4914	77,9	0,1		0,9634	1,3475
2	37,15	40,61		0,1	96,5		0,8590	1,4877	63,6	0,9		0,9389	1,3554
3	30,75	37,50		0,3	95,6		0,8575	1,4840	49,1	2,9		0,9092	1,3625
4	21,90	36,44		1,0	87,5		0,8542	1,4762	32,3	11,1		0,8734	1,3757
5	13,25	50,29		1,9	83,0		0,8525	1,4702	23,6	20,0		0,8594	1,3865
6	11,20	51,27		2,0	81,2		0,8507	1,4624	17,8	28,7		0,8524	1,3963
7	8,67	54,73		12,5	41,5		0,8475	—	4,5	70,0		0,8485	—

Dans la fig. XVII qui reproduit l'isotherme de trouble à 25°, nous avons tracé en même temps les droites reliant les points figuratifs des solutions conjuguées.

Comme le montre ce diagramme nous avons tenu à étudier spécialement la région critique. Le tracé du lieu des milieux des droites de conjugaison coupe l'isotherme des troubles en un point qui fixe pour la température de 25° la composition critique suivante:

Système Eau - Alcool - Toluène.

Isotherme de trouble à 25°.



gr. % toluène	57,0,
gr. % alcool	35,3,
gr. % eau	7,7.

Pour les complexes 1 à 6 nous avons procédé d'une manière identique à celle déjà décrite à l'occasion de l'étude du système eau - aniline - alcool éthylique. Quant au complexe 7 pour lequel nous ne donnons pas l'indice de réfraction de deux couches, les déterminations de densité furent faites à l'occasion de notre étude sur les viscosités le long de la courbe de trouble.

Ce dernier complexe avait été formé par pesée directe des constituants ajoutés dans un ballon. Se trouvant au voi-

sinage immédiat de la courbe de trouble, il nous suffisait de chauffer légèrement le récipient de verre avec les mains pour obtenir un liquide homogène que nous avons alors transvasé dans le tube récipient du viscosimètre placé dans le thermostat. Après décantation, nous avons la surprise de constater que le ménisque de la couche inférieure à la surface de séparation des deux phases était convexe, alors que pour les mesures précédentes ce ménisque était concave. Il apparaissait donc comme très probable une inversion des densités des couches, la couche riche en eau étant la plus légère dans cette dernière détermination. Il nous était d'ailleurs facile de vérifier ce fait, tout d'abord par la mesure de la viscosité des deux couches. Comme le montrent les résultats que nous donnons dans un autre chapitre de ce travail, la viscosité de la couche supérieure était effectivement la plus forte, alors que c'était l'inverse dans les cas précédents. D'autre part nous avons ajouté un grain d'un colorant (rose bengale) très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et le toluène. Après agitation et décantation, la couche supérieure était seule colorée par suite de la richesse en eau de cette couche plus légère.

Nous avons alors ajouté dans le tube environ 1 gr. d'eau de façon à déplacer le point figuratif de la composition du complexe vers l'intérieur de la zone hétérogène. Après nouvelle agitation et décantation, la couche colorée s'était rassemblée au fond du tube, ce qui accusait nettement l'inversion de densité.

Ce phénomène de l'inversion des densités des couches a déjà été observé pour quelques mélanges séparés en deux phases liquides. Il a lieu pour les systèmes binaires:

Nicotine - Eau à 96° (Naoyasu Sata) (37),
{ Aniline - Eau à 78° (Mondain Monval et Schlegel) (9).
{ O.Toluidine - Eau à 29°.

A notre connaissance, il n'est cité dans la littérature qu'un seul exemple d'un mélange ternaire qui présente cette particularité. C'est celui du système eau - alcool méthyli-

que - benzène étudié par Barbaudy (39) à la température de 25°.

Nous nous sommes demandé si le système eau - benzène - alcool éthylique étudié par le même auteur et à la même température ne présentait pas lui aussi cette particularité. Barbaudy donne les concentrations critiques suivantes (40) :

Benzène: 51,6%. Eau: 10,9%. Alcool: 37,5%.

Nous avons constitué un mélange comportant

51,57 gr. % benzène,
11,02 gr. % eau,
37,41 gr. % alcool,

dont le point figuratif pouvant presque se confondre avec le point critique donné par Barbaudy est néanmoins situé à l'intérieur de la zone hétérogène. Ce complexe placé au thermostat à 25° est séparé en deux couches et c'est la couche riche en eau et colorée en rose (nous avons ajouté un grain de rose bengale) qui est la plus dense conformément aux résultats de Barbaudy. Mais quand nous retirions le tube du thermostat, le mélange en se mettant en équilibre à la température du laboratoire (17°) manifestait l'inversion des couches. Le système eau - alcool - benzène présente donc lui aussi le phénomène d'inversion des densités, mais aux températures inférieures à 20° seulement.

On constate d'autre part qu'au cours de cette expérience la couche riche en eau est sensiblement plus importante que la couche riche en benzène. Comme pour le système eau - toluène - alcool éthylique la courbe reliant le milieu des droites de conjugaison doit donc présenter une courbure accentuée près du point critique.

Généralité du phénomène de l'inversion des densités des couches.

En étendant les investigations à d'autres systèmes qui rentrent dans la famille:

Eau — Alcool ($C_n H_{2n+1} OH$) — Hydrocarbure aromatique

nous avons constaté que si pour un même hydrocarbure nous changeons d'alcool en montant dans la série des alcools saturés de la chaîne normale, le domaine où l'inversion se produit est de plus en plus restreint. Ainsi groupons les systèmes suivants:

- 1) Eau - CH_3OH - Benzène
($D^{25}=0,9970$) ($D^{20}=0,7915$) ($D^{15}=0,8736$)
- 2) Eau - C_2H_5OH - Benzène
($D^{20}=0,7853$)
- 3) Eau - C_3H_7OH - Benzène
($D^{20}=0,7887$)

Pour le premier, Barbaudy signale l'inversion à 25° . Pour le second nous venons de montrer que cette inversion ne se produit qu'à des températures inférieures à 20° . Quant au troisième, en employant l'alcool isopropylique, nous n'avons pas pu observer le phénomène dans les conditions habituelles de température. Les alcools butyliques étant partiellement non miscibles à l'eau, notre choix des alcools se limite à ces trois premiers.

Par contre, quand pour un même alcool, nous changeons l'hydrocarbure en montant dans la série des carbures benzéniques, le domaine où l'inversion se produit est de plus en plus étendu. Ceci se dégage le plus clairement des exemples suivants:

- 4) Eau - Alcool éthylique - Benzène (inversion pour $t. < 20^\circ$)
- 5) Eau - Alcool éthylique - Toluène
($D^{15}=0,8622$)
- 6) Eau - Alcool éthylique - m.Xylène
($D=0,8620$)
- 7) Eau - Alcool éthylique - Butyl-toluène

Le système 5) étudié par nous donne l'inversion à 25° pour un complexe de composition voisine de la région critique.

Pour le système 6) nous avons déterminé les densités à 25° des mélanges homogènes et des couches conjuguées. Les résultats du tableau X bis mettent en évidence l'inversion des densités se produisant pour un intervalle beaucoup plus large de concentrations. Que le système 7) donne facilement l'inversion des couches, se seront surtout les exemples suivants qui le mettent en évidence:

- | | | |
|-----|---|---|
| 8) | Eau - Alcool isopropylique - Benzène | } pas d'inversion
à température
ordinaire |
| 9) | Eau - Alcool isopropylique - Toluène | |
| 10) | Eau - Alcool isopropylique - m.Xylène | |
| 11) | Eau - Alcool isopropylique - Butyl-toluène (il y a invers.) | |

Ces quatre mêmes hydrocarbures donnent évidemment l'inversion dans les mélanges avec l'eau et l'alcool méthylique.

TABLEAU X^{bis}.

Système Eau - Alcool éthylique - m. Xylène.

Densité des couches conjuguées.

	Complexes			Couche supérieure			Couche inférieure			t° gr. 0/0 Xylène
	Eau gr. 0/0	m.Xylène gr. 0/0		Eau gr. 0/0	m.Xylène gr. 0/0	D ₄ ²⁵	Eau gr. 0/0	m.Xylène gr. 0/0		
			0			0,8593			0,9970	0
1	33,02	36,89	0 — [Eau + Xylène] — [Eau + Alcool = 100 — Xylène]	0,2	97,5	0,8589	52,0	4,0	0,9172	43,4
2	25,35	29,65		0,3	92,7	0,8563	34,3	6,6	0,8767	51,0
3	13,24	50,07		0,7	90,2	0,8522	24,6	13,3	0,8582	54,0
4	9,93	52,42		17,0	23,5	0,8463	4,2	86,7	0,8502	55,7
5	9,10	52,00		14,5	28,2	0,8431	4,5	82,7	0,8492	56,3
6	7,90	53,16		12,5	33,0	0,8413	2,0	79,4	0,8475	57,0
7	7,52	52,97		12,1	34,0	0,8412	2,4	77,0	0,8466	57,2

Il convient de remarquer que les systèmes binaires qui donnent l'inversion des densités sont caractérisés par le fait que les densités des constituants sont très voisines. Cette condition n'est pas nécessaire pour les mélanges ternaires comme le montre les systèmes énumérés ci-dessus.

Dans tous ces mélanges, l'examen du coefficient de partage de l'alcool entre les deux couches conjuguées, c'est-à-dire la valeur du rapport

Concentration de l'alcool dans la couche aqueuse

Concentration de l'alcool dans la couche hydrocarburée

montre que l'alcool passe pour la plus grande partie dans la couche aqueuse et produit ainsi une notable diminution de la densité de cette couche, alors que la densité de la couche

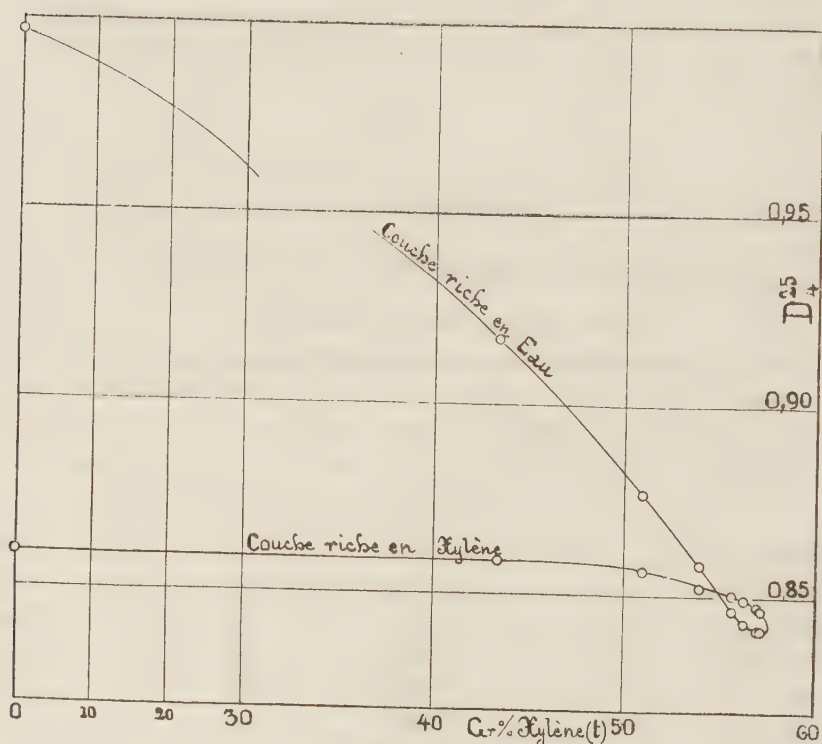


Fig. XVIII

hydrocarburée ne varie que très peu. Ceci est clairement mis en relief par la fig. XVIII relative au système eau - alcool éthylique - m. xylène. Dans cette figure nous portons en ordonné les densités des couches et en abscisse le % xylène («t») relevé à l'intersection des droites de conjugaison avec une droite partant du sommet «Eau» et allant au point critique. Celui-ci est défini par les concentrations suivantes:

Eau : 6,2 gr. %
m.Xylène : 57,6 gr. %
Alcool : 36,2 gr. %

L'inversion des densités étant de plus en plus limitée quand nous remplaçons CH_3OH par $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ou $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, on peut en conclure que la solubilité de ces alcools dans l'eau va en diminuant quand leur poids moléculaire augmente, ce qui confirme un certain nombre d'observations antérieures.

Le système eau - aniline - alcool éthylique n'avait pas donnée l'inversion des couches. Mais en faisant le raisonnement ci-dessus sur la solubilité des alcools dans l'eau, on peut prévoir que dans le système

Eau - aniline - alcool propylique

l'inversion doit se produire. Nous avons fait l'expérience avec l'alcool isopropylique et elle confirme effectivement notre prévision. Nous pouvons classer les systèmes suivants dans l'ordre:

Eau - Alcool méthylique - aniline (pas d'inversion)
Eau - Alcool éthylique - aniline (pas d'inversion)
Eau - Alcool propylique - aniline (il y a inversion)

En remplaçant l'aniline par l'o.toluidine il y a inversion dans les systèmes

Eau - Alcool isopropylique - o.toluidine
Eau - Alcool éthylique - o.toluidine

Pour la m.toluidine, plus légère que l'eau, on peut prévoir que contrairement à ce qui se passe dans les exemples ci-dessus, c'est l'alcool le plus soluble qui doit être le plus favorable à l'inversion des densités. C'est ce que nous avons effectivement mis en évidence pour les systèmes:

Eau - Alcool méthylique - m.Toluidine (il y a inversion)

Eau - Alcool éthylique - m.Toluidine (pas d'inversion)

Eau - Alcool propylique - m.Toluidine (pas d'inversion)

Il en est de même pour les systèmes avec la m.xylidine.
Seuls les mélanges

Eau - Alcool méthylique - m.Xylidine

donnent l'inversion des densités.

Par ailleurs, nous avons pu constater que le système Eau-acétone - Aniline présente également un cas d'inversion des densités.

Tensions superficielles.

Plusieurs auteurs ont déterminé la tension superficielle du toluène en fonction de la température. L'interpolation de leurs résultats pour 25° nous donne les valeurs de

$$\alpha = 26,9 \quad (41).$$

$$\alpha = 28,5 \quad (42).$$

$$\alpha = 27,85 \quad (43).$$

Les divergences de ces résultats doivent provenir très vraisemblablement de la qualité du toluène utilisé.

Nous trouvons $\alpha_{25} = 26,8$.

Pour la détermination des tensions superficielles dans la zone homogène, les mélanges de départ d'alcool et de toluène auxquels nous avons ajouté des quantités croissantes

d'eau étaient les mêmes que ceux qui servirent pour les mesures des indices et des densités. D'une manière générale, nous procédons d'ailleurs d'une façon identique à celle déjà décrite au cours de notre étude sur le système Eau- aniline - alcool éthylique.

Le tableau XI reproduit les résultats de nos déterminations de la tension superficielle dans la zone homogène. Les mélanges marqués d'un astérisque sont ceux qui présentent l'opalescence critique. Remarquons que tous les isothermes déterminés par ce tableau tendent sensiblement vers une même valeur de « α » au voisinage de la courbe de trouble.

Remarquons d'ailleurs que la partie horizontale de la courbe de tension superficielle des couches s'étend bien au delà de la zone où s'observe l'opalescence critique.

TABEAU XI.

**Viscosités et tensions superficielles des mélanges
Eau - Alcool - Toluène.**

Alcool + 10,00 % Toluène		
gr. % Eau	γ_{25}	α_{25}
0	0,01021	21,2
10,38	0,01340	22,6
19,87	0,01612	23,3
29,24	0,01862	24,3
39,33	0,02103	24,9
41,4	trouble	

Alcool + 20,06 % Toluène		
gr. % Eau	γ_{25}	α_{25}
0	0,009449	22,0
9,46	0,01222	23,2
18,41	0,01486	23,8
24,70	0,01669	24,2
27,58	0,01763	24,5
28,8	trouble	

Alcool + 30,07 % Toluène		
gr. % Eau	γ_{25}	α_{25}
0	0,008795	22,3
7,20	0,01070	23,3
14,95	0,01300	24,1
18,89	0,01438	24,4
20,42	0,01504	24,5
20,7	trouble	

Alcool + 40,26 % Toluène		
gr. % Eau	γ_{25}	α_{25}
0	0,008146	22,7
8,30	0,01031	23,9
15,08	0,01295	24,5
15,3	trouble	

Alcool + 50,33 % Toluène		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,00750	23,1
4,56	0,00865	24,1
9,14	0,01011	24,4
* 11,21	0,01161	24,4
11,4	trouble	

Alcool + 60,25 % Toluène		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,006903	23,6
4,375	0,008011	24,5
7,31	0,009404	24,4
* 8,0	0,01036	24,4
* 8,14	0,01111	
8,2	trouble	

Alcool + 70,26 % Toluène		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,006386	24,1
3,52	0,007335	24,2
* 5,00	0,008314	24,5
5,1	trouble	

Alcool + 80,00 % Toluène		
gr. % Eau	η_{25}	α_{25}
0	0,005946	24,6
2,13	0,006483	
2,7	trouble	

Mélanges Alcool-Toluène		
gr. %	η_{25}	α_{25}
89,80	0,005602	25,0
96,61		25,2
99,23		26,3
100	0,005541	26,8

* Mélanges montrant l'opalescence.

DEUXIEME PARTIE.

Etude des Viscosités.

Nous avons déjà décrit (page 33) le dispositif qui nous permettait de déterminer les tensions superficielles et qui nous servait en même temps de viscosimètre. L'appareil, semblable à un viscosimètre d'Ostwald portait un étranglement (b) et une marque (c) points de repère pour déterminer la durée d'écoulement du liquide étudié.

Si nous appelons «V» le volume du liquide qui s'est écoulé entre les marques b et c et si «t» représente sa durée d'écoulement, la loi de Poiseuille donne pour la viscosité

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot P \cdot t.}{8VL} \quad (\text{en unités c.g.s.}) \quad (\text{dynes/cm}^2/\text{s.})$$

R et L sont respectivement le rayon et la longueur du tube capillaire et «P» la pression produisant l'écoulement.

Les mesures absolues de « η » sont très difficiles, vu la difficulté d'avoir du tube capillaire d'une régularité parfaite, les grandeurs R et L devant d'autre part être très bien déterminées. Le plus souvent on compare donc les viscosités des liquides étudiés à celle de l'eau dans les mêmes conditions de température. On aura ainsi:

$$\eta_{H^2O} = \frac{\pi \cdot R^4}{8VL} P \cdot t.$$

Si pour un autre liquide nous utilisons le même viscosimètre et à condition qu'avec le dispositif employé par nous,

nous faisons plonger le tube capillaire toujours de la même longueur dans le liquide; nous aurons

$$\eta_x = \frac{\pi \cdot R^4}{8VL} P_x \cdot t_x.$$

le facteur $\frac{\pi \cdot R^4}{8VL}$ sera identique dans les deux mesures, d'où

$$\frac{\eta_x}{\eta_{H_2O}} = \frac{P_x}{P} \cdot \frac{t_x}{t}$$

La pression «P» est une grandeur variable, car à chaque instant elle est égale à la pression de la colonne du liquide non écoulé. Mais comme la loi de variation de la pression est la même pour les deux liquides, on pourra écrire

$$\frac{P_x}{P} = \frac{dx}{d} \quad (d = \text{densité})$$

$$\text{donc } \eta_x = \frac{\eta_{H_2O}}{d \cdot t} \cdot dx \cdot t_x.$$

$$\boxed{\eta_x = K \cdot dx \cdot t_x}$$

La mesure de la viscosité d'un liquide reviendra donc à déterminer

- 1° la constante K de l'appareil utilisé,
- 2° le temps d'écoulement du liquide étudié dans cet appareil,
- 3° la densité de ce liquide.

Dans notre appareil, le temps d'écoulement, même pour l'eau pure, n'a jamais été inférieur à deux minutes. La loi de Poiseuille n'est en effet applicable que pour un écoulement en régime laminaire. Reynolds, par une étude mathématique et expérimentale, a montré que le régime d'écoulement est directement lié à la valeur « $\frac{\eta}{d}$ ». Pour un tube ca-

pillaire donné, plus cette valeur de « $\frac{\eta}{d}$ » est faible, plus la vitesse d'écoulement critique, pour laquelle il y a passage du régime laminaire au régime turbulent, sera faible.

Système Eau - Aniline - Alcool éthylique.

Viscosité des mélanges homogènes à 25°:

Nous avons constitué les solutions dans des ballons de 50cc par pesée directe en ajoutant des quantités croissantes d'eau à des mélanges de titre connu d'alcool et d'aniline. Le contenu du ballon fut alors transvasé dans le tube récipient du viscosimètre. Pendant le séjour au thermostat et pour éviter toute évaporation partielle, l'ouverture pratiquée dans le bouchon qui supporte le viscosimètre est fermée par une tige en verre. Quant l'équilibre de température est établi (une heure), nous débouchons cette ouverture et faisons monter le liquide dans le viscosimètre par aspiration lente. La durée d'écoulement est déterminée avec un chronomètre donnant le 1/10^{me} de seconde.

Pour l'alcool éthylique nous trouvons la valeur de $\eta_{25} = 0,01085$ en parfait accord avec celle de Goldschmidt (44). D'autres auteurs donnent des valeurs légèrement plus fortes:

$$\eta_{25} = 0,01092 \quad (45)$$

$$\eta_{25} = 0,01099 \quad (46)$$

Les viscosités des mélanges d'eau et d'alcool éthylique ont été déterminées par de nombreux auteurs. Les valeurs trouvées par nous (tableau V) sont en très bon accord avec celle de Horiba (47) sauf pour les points qui forment le maximum de la courbe pour lesquels nos valeurs sont très légèrement plus faibles (de l'ordre de 0,7%).

Nous avons construit les isothermes de viscosité en partant de dix mélanges différents d'alcool et d'aniline. Les résultats de nos mesures sont résumés dans le tableau VI et reproduits graphiquement dans la fig. XIX. Pour ne pas sur-

Système Eau - Alcool éthylique - Aniline.

Viscosités.

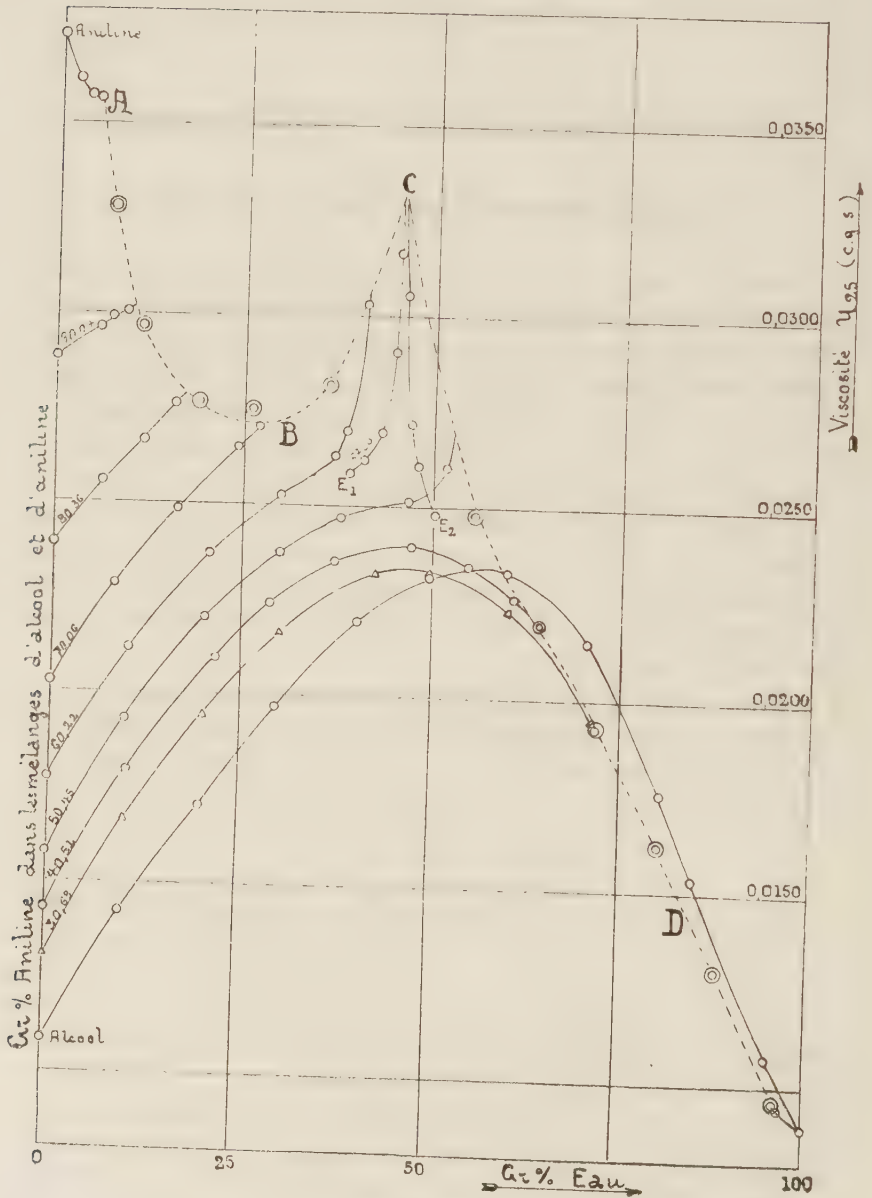


Fig. XIX

charger ce diagramme nous n'avons pas tracé les deux courbes des solutions pour lesquelles nous partons de mélanges d'alcool et d'aniline à 10,08% et 19,98% d'aniline.

Un certain nombre de déterminations ont été effectuées dans la région immédiatement voisine de la courbe de trouble. Dès que le mélange examiné montre l'opalescence critique (marqué d'un astérisque dans le tableau des résultats), on observe en même temps une notable augmentation de la viscosité, se traduisant graphiquement par un changement très caractéristique dans l'allure des isothermes de viscosité.

Nous avons très vite remarqué que cette augmentation de la viscosité est d'autant plus prononcée que l'opalescence critique est plus forte. Or comme nous l'avons déjà fait observer dans ce travail, le système eau - aniline - alcool éthylique présente ce phénomène de l'opalescence à un degré particulièrement intense.

L'extrapolation de nos isothermes de viscosité nous permet de construire la courbe (A B C D) (fig. XIX) donnant la variation de la viscosité des couches en fonction de leur te-

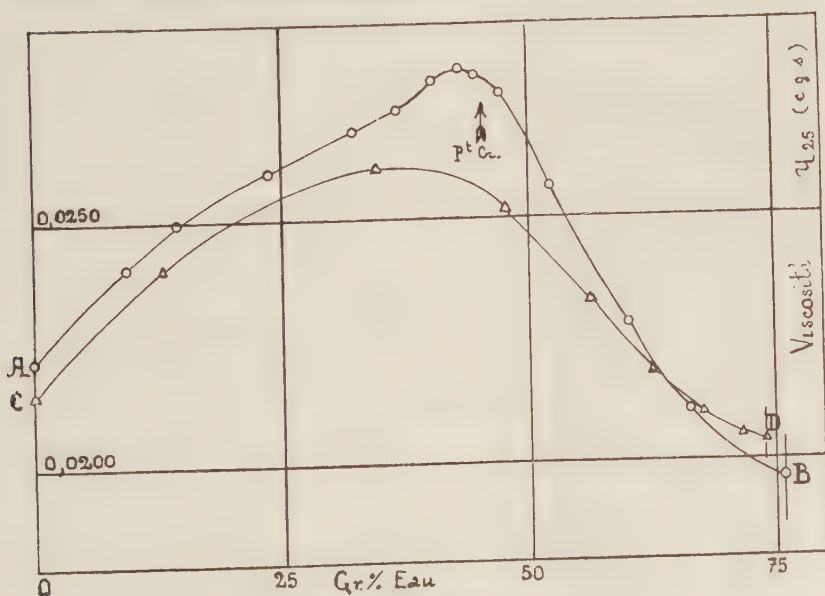


Fig. XX

neur en eau. Cette courbe accuse un maximum très prononcé en forme de pointe (C). Nous référant aux travaux de Friedländer (4) nous pouvons admettre que ce maximum a lieu pour la concentration critique. Dans le but d'en déterminer plus précisément l'importance, nous avons encore effectué des déterminations donnant les isothermes E_1 et E_2 .

Pour E_1 nous partons d'un mélange d'alcool et d'aniline à 57,0% d'aniline, mélange qui par addition d'eau conduit à la concentration critique (tableau VI). Pour E_2 nous utilisons au contraire un mélange d'eau et d'alcool à 66,0% d'eau qui par addition d'aniline mène également au point critique.

Isotherme E_2

Alcool + 66,0 % Eau		
Aniline gr. %	Eau gr. %	η_{25}
23,80	50,35	0,02479
27,36	47,98	0,02609
28,79	47,03	0,02719
30,16	46,12	0,03054
	45,5	trouble

Isotherme A B

gr. % Eau	η_{25}
0	0,02218
9,41	0,02405
14,49	0,02497
23,91	0,02597
32,45	0,02678
36,73	0,02720
40,52	0,02780
43,10	0,02803
44,78	0,02791
47,31	0,02753
52,46	0,02562
60,12	0,02281
66,42	0,02101
76,00	0,01962

Nous donnons ci-contre les résultats de ces dernières déterminations.

Afin de bien mettre en évidence l'augmentation de la viscosité des mélanges dans la région critique, nous avons effectué des mesures le long d'une droite parallèle au côté Eau - Aniline et traversant la zone de l'opalescence critique. Les mélanges homogènes pour lesquels la teneur en alcool est constante furent constitués par addition dans des proportions variables de deux solutions, l'une d'eau (76,00%) et d'alcool, l'autre d'alcool et d'aniline (76,00%). La variation de la viscosité le long de cette droite est donnée par le tableau ci-contre. Comme le montre la fig. XX la courbe A B, représentative de ces valeurs, accuse une distorsion notable au voisinage du point critique, dis-

torsion qui n'apparaît pas dans l'isotherme de viscosité (C D) des mélanges à teneur constante de 26 % d'alcool. Soulignons d'autre part que l'augmentation anormale de viscosité marche de pair avec l'intensité du phénomène d'opalescence.

Viscosité des couches conjuguées :

Il nous semblait intéressant d'effectuer un certain nombre de déterminations de viscosité pour les couches conjuguées de quelques complexes de la zone hétérogène. En effet dans tous les travaux qui concluent à un notable accroissement de la viscosité dans la région critique, les auteurs ont procédé d'une façon identique à la nôtre, effectuant leurs mesures dans la zone des mélanges homogènes et dans le voisinage immédiat de la courbe de démixtion.

Le mélange complexe fut constitué dans le tube récipient du viscosimètre et après établissement de l'équilibre de température, agité pendant plusieurs minutes. Après décantation complète nous déterminons la viscosité de la couche supérieure (et aussi sa tension superficielle comme il est déjà mentionné plus haut). La couche surnageante est ensuite soigneusement syphonnée et les dernières traces sont absorbées au moyen de papier Joseph. Il ne reste alors plus qu'à déterminer la durée d'écoulement pour la couche inférieure. La composition des couches, ainsi que leur densité nous étaient données par nos travaux précédents. Les résultats de ces mesures sont groupés dans le tableau XII.

Nous avons également constitué un septième complexe de composition

Eau:	45,71%
Aniline:	31,09%
Alcool:	23,20%

extrêmement rapprochée du point critique. Mais nous n'avons pas pu effectuer les mesures de viscosité pour les couches, la décantation est en effet très lente et d'autre part il

TABLEAU XII.

	Complexe			Couche supérieure				Couche inférieure					
	Eau gr. 0/0	Anil. gr. 0/0	gr. 0/0 Alcool = 100 - (Eau + Aniline)	Eau gr. 0/0	Anil. gr. 0/0	gr. 0/0 Alcool = 100 - (Eau + Aniline)	α_{25}	η_{25}	Eau gr. 0/0	Anil. gr. 0/0	gr. 0/0 Alcool = 100 - (Eau + Aniline)	α_{25}	η_{25}
1	—	—		96,34	3,66		43,7	0,00967	5,22	94,78		39,2	0,03581
2	44,76	49,16		88,1	4,2		—	0,01296	7,25	88,25		37,7	0,03288
3	42,97	44,64		80,2	5,4		35,8	0,01624	11,3	77,7		35,4	0,02970
4	39,92	41,79		71,6	8,6		33,3	0,01935	18,8	63,6		32,7	0,02770
5	40,56	37,88		64,2	13,6		32,8	0,02193	26,0	53,0		32,6	0,02758
6	42,16	34,75	55,4	21,4	32,4	0,02477	36,0	41,0	32,4	0,02817			

résulte de l'applatissage de la courbe de trouble au voisinage du point critique que la moindre évaporation d'alcool durant les manipulations, fait varier dans des proportions considérables la composition des couches et par conséquent leur viscosité.

Les résultats du tableau XII reportés sur la fig. XIX (points signalés par une double circonférence) montrent que la concordance de ces mesures avec la courbe de viscosité des couches obtenue par extrapolation est un peu moins bonne dans la région critique; nous venons d'en expliquer la raison. Pourtant il apparaît nettement que pour le complexe 6 les points donnant la viscosité des couches tombent dans la partie ascendante du maximum.

Remarquons que pour ce dernier complexe les couches conjuguées, parfaitement décantées, étaient opalescentes.

Il nous semble que c'est là la condition nécessaire pour que les déterminations de viscosité des couches conjuguées révèlent un accroissement de la valeur de cette propriété physique. Cette condition limite évidemment à un domaine très restreint la zone des concentrations favorables à cette observations.

Système Eau - Toluène - Alcool éthylique.

Viscosité des mélanges homogènes:

Nos procédés de mesure ont été décrits précédemment. Les mélanges d'alcool, et de toluène, auxquels nous ajoutons des quantités croissantes d'eau sont les mêmes que ceux utilisés lors de nos déterminations de densité et d'indice.

Nous trouvons pour le toluène la valeur de $\eta_{25} = 0,00554$. L'interpolation pour 25° des valeurs de Timmermans et Martin aboutit au même résultat. Toutes les autres indications de la littérature sur la viscosité de cet hydrocarbure sont des valeurs plus faibles, fait dû sans doute, comme nous l'avons déjà fait observer, à l'impureté du toluène habituellement utilisé.

Nos résultats (tableau XI) sont interprétés par la fig. XXI. Pour ne pas surcharger ce diagramme, nous n'avons pas tracé l'isotherme de viscosité partant du mélange (alcool + 30,07% toluène). Plusieurs déterminations ont été faites dans la zone de l'opalescence critique. Les mélanges qui leurs correspondent sont marqués dans le tableau par un astérisque. Remarquons à cet endroit que cette opalescence est notablement moins intense que dans le système eau - aniline - alcool.

Ces déterminations font apparaître clairement que dans le système eau - toluène - alcool éthylique comme dans le système eau - aniline - alcool une augmentation de la viscosité dans la région critique. Il en résulte une distorsion sensible de la courbe (MNOP) donnant la variation de la viscosité des couches. Cette distorsion est pourtant bien moins marquée que dans le système qui a fait l'objet de notre précédente étude. Le maximum d'écart coïncide bien avec la concentration en eau trouvée pour le point critique.

Viscosité des couches conjuguées:

Nous avons effectué les déterminations de la viscosité des couches conjuguées correspondant à quatre complexes différents de la zone hétérogène, ainsi que celles des solutions d'eau et de toluène réciproquement saturées. Les résultats de ces mesures (tableau XIII) sont en parfait accord avec la courbe (MNOP) de la fig. XXI résultant de l'extrapolation de nos déterminations dans la zone homogène.

Système Eau - Alcool éthylique - Toluène.

Viscosités.

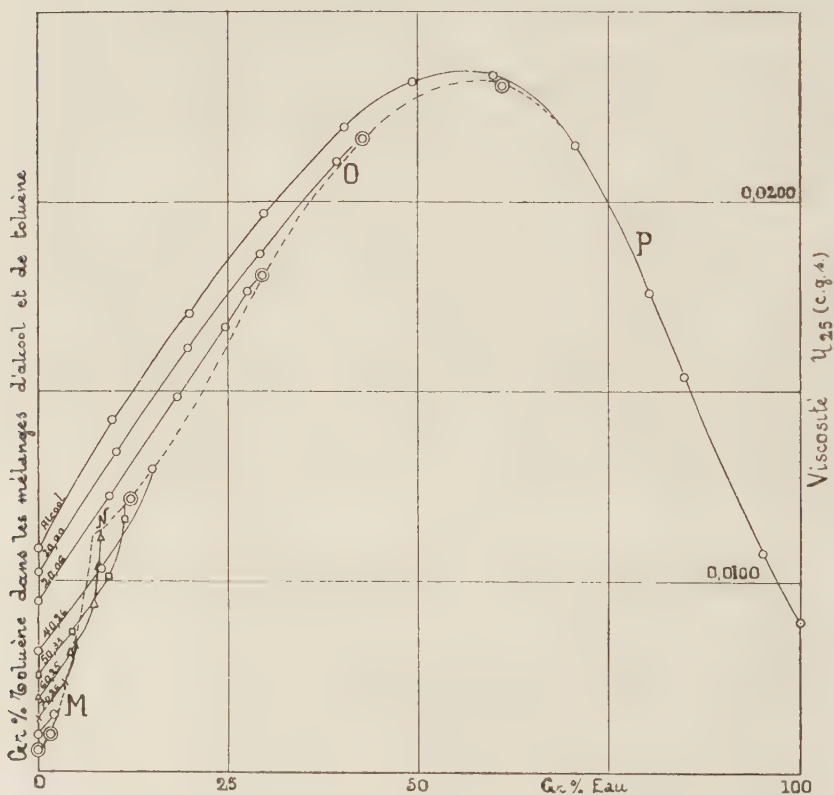


Fig. XXI

TABLEAU XIII.

	Complexe			Couche supérieure					Couche inférieure				
	Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0	Alcool = 100 - (Eau + Toluène)	Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0	Alcool = 100 - (Eau + Toluène)	α_{25}	η_{25}	Eau gr. 0/0	Toluène gr. 0/0	Alcool = 100 - (Eau + Toluène)	α_{25}	η_{25}
1	—	—		0,05	99,95		27,0	0,005598	99,05	0,05		71,4	0,009019
2	34,49	42,37	0,15	96,5	23,0	0,005525	60,8	1,0	27,0	0,02305			
3	21,21	49,38	0,4	92,4	23,4	0,005631	42,5	5,3	25,0	0,02166			
4	13,91	53,47	1,5	86,0	24,3	0,005930	29,3	13,7	24,4	0,01804			
5	8,67	54,73	12,5	41,5	24,4	0,01216	4,5	70,0	24,4	0,008028			

Phénomènes remarquables intéressant la viscosité des mélanges homogènes dans la zone de l'opalescence.

Au début de ce travail nous avons déjà attiré l'attention sur les contradictions qui existaient entre les résultats des différents auteurs ayant étudié la viscosité des mélanges séparés en deux couches liquides. Les recherches effectuées par nous sur les deux systèmes

eau - aniline - alcool éthylique
et eau - toluène - alcool éthylique

révèlent sans ambiguïté les faits suivants:

1° Chaque fois que l'on effectue des déterminations de viscosité dans la zone des mélanges homogènes, le long d'une droite traversant la région de l'opalescence critique, ces mesures révèlent un accroissement de cette propriété physique dès que les conditions de concentration sont telles que l'on se trouve dans cette région.

2° L'isotherme exprimant la variation de la viscosité le long de la courbe de trouble en fonction de la teneur en l'un

des constituants subit également une distorsion dans le sens d'un maximum en forme de pointe.

Nos résultats confirment donc les travaux de Rothmund (48) et Friedländer (4) sur les systèmes binaires

eau - acide isobutyrique et eau - phénol.

Ce dernier auteur étendit aussi ses recherches au système ternaire

eau - benzène - acide acétique.

L'isotherme de trouble de ces mélanges avait été tracée à la température de 24,5° par Wadell (49) qui donne les concentrations critiques suivantes:

Eau 7,71%. Benzène 40,31%. Acide acétique 51,98%.

Friedländer détermine les viscosités à la température de 24,65°, légèrement supérieure à la température critique, et suivant quatre droites aboutissant au point critique défini par les concentrations données plus haut. Les courbes de viscosité suivant ces droites montrent une nette augmentation de cette propriété physique dans la région critique et il résulte de ces mesures que la viscosité le long de la courbe de trouble accuse un maximum en pointe au point critique.

Plus récemment Woodmann (50) a déterminé pour le système

eau - toluène - acide acétique

les densités et viscosités des couches conjuguées. L'auteur, ayant au préalable déterminé l'isotherme de trouble à 25°, précise la composition des couches conjuguées en titrant l'acide acétique dans chacune d'elles. Nous référant au tableau donné dans son travail, nous traçons la courbe donnant la viscosité des couches conjuguées en fonction de leur teneur en acide acétique. Les valeurs respectives pour les teneurs de 58,46 et 53,07% d'acide acétique et qui correspondent aux

deux couches les plus voisines du point critique accusent une augmentation de la viscosité, très inférieure, à la vérité, à celle du ternaire étudié par Friedländer, mais cependant sensible. Woodmann ne fait à ce sujet aucune remarque dans son exposé. Le but de son travail ayant été l'étude de la répartition de l'acide acétique dans les deux couches, il ne semble prêter aucune attention à la petite anomalie que révèlent ses mesures de viscosité.

A ces deux exemples de mélanges ternaires ajoutons encore le système

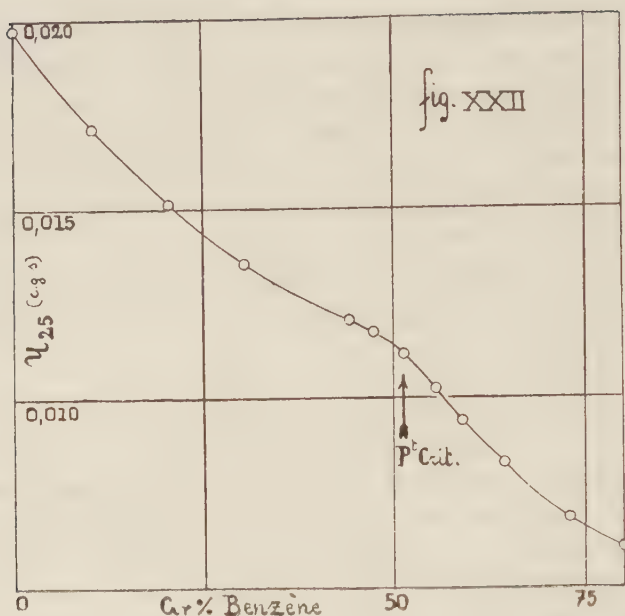
eau - benzène - alcool éthylique

qui présente également le phénomène d'opalescence critique et pour lequel nous avons nous même effectué quelques déterminations. Le benzène dont nous disposions et qui contenait des produits thiophéniques a été purifié par le procédé habituel du chlorure d'aluminium. Nous basant sur la courbe de trouble de Barbaudy (40) nous avons effectué des mesures de viscosité à 25° suivant une droite partant du mélange Alcool - 30,00% eau et aboutissant au point Alcool - 80,00% benzène.

La courbe (fig. XXII), interprétant les résultats donnés ci-contre, montre la distorsion que nous avons prévue.

Nous avons également tenu à étendre ces recherches à des systèmes binaires. Les mélanges de *cyclohexane* - *aniline*, et *nitrobenzène* - *hexane* ont l'avantage de posséder un point critique de dissolution aux environs de la température ordinaire. Nous avons donc effectué un certain nombre de déterminations sur ces deux systèmes.

Benzène gr. %	η_{25}
0	0,01972
10,53	0,01712
20,48	0,01512
30,47	0,01354
39,94	0,01248
44,26	0,01207
47,42	0,01173
51,35	0,01116
55,52	0,01023
58,98	0,00940
64,47	0,00830
72,98	0,00687
80,0	0,00606



Système Aniline - Cyclohexane.

Le cyclohexane que nous avons utilisé était un produit technique de Poulenc que nous avons soumis à une rectification au moyen d'une colonne Robert. Nous avons recueilli la fraction qui passait à 79°, température à laquelle nous observons un palier de distillation. Ce produit était évidemment relativement impur. Aussi, dans le but de situer exactement la région critique, un mélange contenant 51,0% de cyclohexane fut porté à la température de 35° environ et soumis à un refroidissement lent. A la température de 31° l'opalescence critique apparaît et le trouble se produit à 27,95°.

Isotherme de viscosité à 28,4°.

Nous avons déterminé les viscosités relatives pour une quinzaine de mélanges différents d'aniline et de cyclohexane. Dans le tableau ci-après nous donnons la compo-

Cyclohexane gr. %	t secondes
0	602,5
12,89	439,7
19,70	388,0
28,91	349,7
36,12	328,5
* 43,18	322,2
* 46,87	319,0
* 50,04	319,3
* 52,76	308,3
* 54,37	300,0
* 57,37	293,5
* 59,3	277,0
* 62,81	260,2
68,03	237,0
78,4	207,5
100,0	191,5

sition en gr. % des mélanges et le temps d'écoulement mesuré avec notre viscosimètre habituel.

L'opalescence critique, qui s'étend sur un intervalle assez large de concentration (*), et particulièrement intense, comparable à ce point de vue à ce que nous avons observé dans le système *eau-aniline-alcool*. Remarquons en même temps la distorsion indiscutable de la courbe représentative de ces mesures. (Fig. XXIII.)

Système Nitrobenzène - Hexane.

Hexane gr. %	t secondes
0	312,5
9,8	250,0
19,04	207,1
27,31	183,4
38,57	162,0
44,15	157,2
49,72	150,2
60,01	125,4
81,00	100,0
100	90,7

En employant du nitrobenzène pour cryoscopie de Poulenc et de l'hexane du pétrole dans des proportions de 50% de chacun d'eux, le trouble se produit à 16,6°. Au cours du refroidissement l'opalescence apparaît aux environs de 20°. Comme précédemment nous déterminons les durées d'écoulement pour une série de mélanges de ces deux substances. Cet isotherme des viscosités relatives

tracé pour la température de 17,3° montre également, quoique d'une façon moins accentuée, la distorsion dans le voisinage du point critique (fig. XXIII).

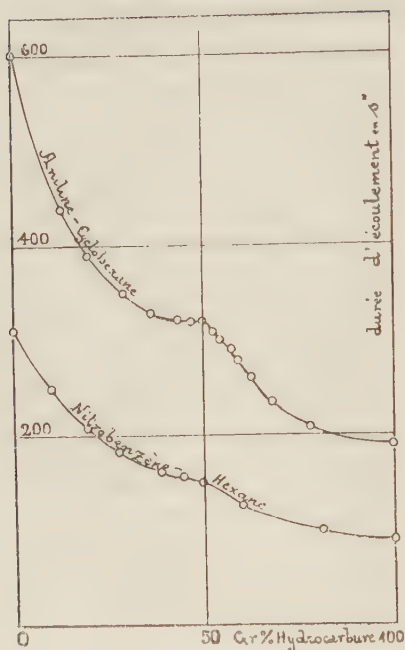


Fig. XXIII

Les résultats de certains auteurs sont en contradiction avec les faits que nous venons de mettre en évidence. Citons en particulier ceux de Tsakalotos et de Mlle Schlegel. (2)

Tsakalotos (3) a étudié les viscosités des mélanges binaires suivants:

Eau - Acide isobutyrique -
 Amylène - Aniline
 Eau - Triéthylamine
 Eau - Nicotine

et a déterminé pour chacun de ces systèmes un isotherme de viscosité dans la zone homogène. Il conclut de ses recherches que l'allure générale des courbes de viscosité est indépendante de l'existence de la zone critique.

Si nous examinons d'un peu plus près ces mesures, il apparaît clairement que l'écart entre la température de trouble et celle correspondante à l'isotherme de viscosité est

trop grand. On ne peut donc pas considérer ces mesures comme se rapportant à ce que nous avons l'habitude d'appeler la région critique.

Mlle Schlegel a déterminé les viscosités pour les systèmes

Cyclohexane - Aniline

Nitrobenzène - Hexane

le long d'un certain nombre d'isothermes. D'autre part, pour des mélanges de concentration voisine à la composition critique, elle a déterminé la variation de la viscosité en fonction de la température. Dans ce dernier cas il est plus difficile d'interpréter les résultats, puisque l'augmentation de viscosité résultant de l'influence critique va de pair avec l'accroissement de cette propriété physique en fonction de l'abaissement de température. Par ailleurs, certaines de ces mesures ont été effectuées en dehors de la région critique et il semble assez probable que l'exactitude des mesures ait été diminuée par l'emploi d'un viscosimètre à écoulement trop rapide pour pouvoir être considéré comme s'effectuant en régime laminaire.

Systèmes sans opalescence critique.

Horiba (17) a déterminé les viscosités à 25° dans le système ternaire

Eau - Ether - Alcool éthylique.

L'examen de ses résultats nous montre que cet auteur a effectué ses mesures jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble. Les isothermes de viscosité ne révèlent toutefois aucun accroissement de cette propriété physique dans la région critique. Nous nous sommes proposés de vérifier ses expériences.

L'éther utilisé était un produit purifié suivant les indications de Lalande (51). Nous avons d'abord tracé plusieurs points de l'isotherme de trouble à 25° et plus spécialement dans les environs du point critique. Pendant ces déterminations le système a éveillé notre attention par un comportement particulier, le différenciant avec les systèmes précédemment étudiés sur les trois points suivants:

- a) à aucun moment nous n'observons l'opalescence critique,
- b) le trouble qui se forme, soit par variation de la température, soit en changeant les concentrations par addition soit d'eau, soit d'éther, ne se présente pas sous la forme d'une émulsion laiteuse, mais se révèle en quelque sorte par un brouillard assez peu apparent,
- c) les deux phases se rassemblent rapidement en gouttelettes assez grosses et la décantation se fait rapidement et est complète après deux minutes au maximum.

L'absence d'opalescence critique et le caractère peu apparent du trouble rendent d'ailleurs assez difficile la détermination de l'isotherme délimitant la zone des mélanges hétérogènes.

Cette difficulté de déterminer avec précision la courbe de trouble dans la région critique a déjà été signalée par Guthrie (14) pour le système binaire Eau - diéthylamine. Cet auteur ne parle d'ailleurs à aucun moment de l'existence ou de l'absence de l'opalescence critique dans ce système.

Dans le but d'éclaircir les causes qui sont à la base de l'absence d'opalescence dans le système eau - éther - alcool éthyl. nous nous sommes efforcés de trouver d'autres systèmes présentant la même particularité. Nous avons d'abord examiné les mélanges du type:



Les résultats de nos observations nous permettent de les grouper comme suit:

	n_{λ}^{15}		n_{λ}^{15}
1) Eau (1,3334)	Ether (1,3555)	Alcool méthylique	(1,3306)
2) Eau »	Ether »	Alcool éthylique	(1,3638)
3) Eau »	Ether »	Alcool isopropyl.	(1,3791)
4) Eau »	Ether «	Alcool n-propyl.	(1,3870)

Tandis que pour les deux premiers systèmes il n'y a aucune opalescence, ce phénomène apparaît, mais d'une manière à peine perceptible dans le système No. 3 et s'observe plus nettement avec l'alcool propylique normal.

Nous avons alors examiné les rapports qui pouvaient exister entre les propriétés physiques respectives des quatre alcools. Si nous considérons ainsi les densités, viscosités, indices de réfraction et tensions superficielles, nous voyons que seuls les indices suivent une variation régulièrement croissante quand nous groupons les alcools dans l'ordre

Alcool méthylique,
 « éthylique,
 « isopropylique,
 « propylique normal.

Il nous a donc semblé que c'est l'écart plus ou moins grand entre les indices de réfraction des constituants qui permettait d'observer avec plus ou moins d'intensité le phénomène de l'opalescence critique.

Cherchant immédiatement à appuyer ce raisonnement sur l'expérience, nous avons constitué de nombreux mélanges pour lesquels les indices des constituants étaient assez voisins. Nous avons groupé ces systèmes dans le tableau ci-après :

(Entre parenthèses, nous inscrivons les indices de réfraction des constituants.)

5) Eau — Ether	(1,3355)	Acétone	(1,3617)
6) Eau — Ether	»	Acide form.	(1,3734)
7) Eau — Ether	»	Acide acétique	(1,3739)
8) Eau — Formiate d'éthyle	(1,3625)	Alcool méthyl.	(1,3306)
9) Eau — Formiate d'éthyle	»	Alcool éthyl.	(1,3638)
10) Eau — Acétate de méthyle	(1,3709)	Alcool éthyl.	»
11) Eau — Pentane	(1,358)	Alcool méthyl.	(1,3306)
12) Eau — Pentane	»	Alcool éthyl.	(1,3638)
13) Eau — Pentane	»	Acétone	(1,3617)
14) Eau — Ether de pétrole	(1,3610)	Alcool éthyl.	(1,3638)
15) Eau — Ether de pétrole	»	Acétone	(1,3617)
16) Eau — Hexane	(1,3779)	Alcool éthyl.	(1,3638)

Les systèmes 5 à 15 sont tous sans opalescence critique: les mélanges eau - hexane - alcool éthylique présentent une très faible opalescence dans une petite zone de concentration immédiatement voisine du point critique. Remarquons que l'indice de réfraction de l'hexane est du même ordre de grandeur que celui de l'alcool isopropylique, alcool qui donnait une très faible opalescence dans le système où il se trouvait mélangé à l'eau et à l'éther.

Dans tous les systèmes énumérés ci-dessus l'eau figurait parmi les constituants. Dès que l'un des deux autres constituants accuse un indice de réfraction de l'ordre de 1,375 à 1,38 une faible opalescence s'observe dans la région critique (exemples 3, 4 et 16).

Il nous semblait intéressant de savoir si un système constitué par des substances à indices voisins, mais dans une autre échelle des indices, était également caractérisé par l'absence du phénomène de l'opalescence critique. Nous avons pu montrer qu'il en était ainsi dans les mélanges binaires :

17) Anhydride acétique	(1,3923)	Hexane	(1,3779)
18) Anhydride acétique	»	Ether de pétrole	(1,4060)

et les systèmes ternaires obtenus en ajoutant de l'acétone à ces deux précédents couples. Les exemples des mélanges bi-

naires et ternaires énumérés ci-dessus mettent bien en évidence que toutes les fois que les constituants d'un système ont des indices de réfraction peu différents la région critique ne présente pas le phénomène de l'opalescence. L'écart d'indice admissible sans opalescence peut atteindre plusieurs unités de la seconde décimale. Dans le groupe des mélanges

Eau - Ether - X

cet écart se chiffre par 0,0405 pour le système No. 7 qui ne possède pas d'opalescence. Par contre pour le système No. 3 l'opalescence apparaît pour un écart de 0,0457. Remarquons que dans le système No. 16 (eau - hexane - alcool éthylique) qui laisse également apparaître une très faible opalescence, l'écart entre les indices de réfraction est de la même importance (0,044). Il en résulte qu'en moyenne un écart d'indices de 4 unités de la seconde décimale provoque l'apparition du phénomène d'opalescence.

D'autre part nos nombreuses observations effectuées sur des systèmes ternaires de toute nature nous permettent d'affirmer que plus les indices des constituants sont différents, plus l'opalescence critique est intense et s'étend sur une zone plus large le long de l'isotherme de trouble. Parmi les systèmes de cette catégorie nous citons

Eau — Aniline	(1,5889) — Alcool éthyl.
Eau — Aniline	» — Acétone
Eau — Benzène	(1,5044) — Alcool éthyl.
Eau — Toluène	(1,4999) — Alcool éthyl.
Eau — Chlorobenzène	(1,5503) — Alcool éthyl.
Eau — Sulfure de carbone	(1,6322) — Alcool éthyl.

Remarquons que l'opalescence critique a été observée pour la première fois par Guthrie dans le dernier de ces mélanges qui est précisément celui qui présente le plus grand écart entre les indices de réfraction et par suite la

plus grande intensité d'opalescence. Celle-ci s'étend même sensiblement d'une extrémité à l'autre de la courbe de trouble.

Il nous semblait intéressant d'expérimenter sur des ternaires à constituants dotés d'indices voisins, mais élevés, de l'ordre de 1,50 par exemple. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans la littérature ni nous-même, de ternaires à miscibilité limitée répondant à ces conditions.

A première vue, les faits que nous venons d'exposer peuvent susciter l'objection que l'opalescence critique est un phénomène qui s'observe également au point d'ébullition absolu d'une substance pure. En réalité les indications de la littérature à ce sujet sont souvent contradictoires. Il nous semble qu'il n'existe pas de différence fondamentale entre un système binaire séparé en deux couches liquides et un système à un seul constituant comportant une phase gazeuse et une phase liquide. Si dans un tel système nous passons de la température ($T - \theta$) (une seule phase gazeuse) à la température critique T , la phase liquide apparaît sous forme d'un brouillard¹ constitué par de fines gouttelettes dispersées dans la phase gazeuse. Il semble que pratiquement ces gouttelettes possèdent un indice de réfraction différent de celui du milieu gazeux, ce qui expliquerait la présence du phénomène de l'opalescence au point critique d'un corps pur.

Structure chimique et opalescence critique.

Nous nous sommes évidemment demandé dès la découverte de nos premiers systèmes liquides, ne présentant pas d'opalescence critique, si cette particularité n'était pas en liaison avec la présence d'une fonction chimique particulière.

Les exemples 1 à 4 à eux seuls semblent déjà infirmer cette hypothèse puisque l'opalescence, inexistante dans les mélanges eau - éther - alcool éthylique, se révèle dans le système eau - éther - alcool propylique. D'autre part si nous

remplaçons l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, nous observons l'opalescence dans le système

Eau - Oxyde de Butyle - Alcool éthylique

Ce n'est donc pas à la présence de la fonction éther-oxyde qu'il convient d'attribuer l'absence d'opalescence.

D'autres exemples ne sont pas moins caractéristiques. Ainsi l'opalescence apparaît également quand nous remplaçons dans le système (sans opalescence)

Eau - Acétate de méthyle - Alcool éthylique

l'ester par l'acétate d'éthyle. La fonction ester n'est donc pas non plus à considérer vis-à-vis de l'opalescence.

La famille des systèmes:

	<u>Opalescence</u>
Eau - Pentane - C_2H_5OH	nulle
Eau - Hexane - »	faible
Eau - Benzène - »	forte

montre également que ce n'est pas la nature chimique des constituants qui provoque plus ou moins l'apparition de l'opalescence critique.

Dans un travail récent, Naoyasu Sata et O. Kimura (52) signalent l'absence d'opalescence critique dans des mélanges ternaires où figurent comme constituants :

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Eau	Ether	CH_3OH
	n.Pentane	C_2H_5OH
	n.Hexane	Acétone

Les auteurs cherchent à expliquer le fait par la structure chimique. Les substances apolaires (benzène, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone) seraient celles qui

donnent l'opalescence la plus intense; le pentane et l'hexane se rangent également dans cette catégorie de corps, les auteurs pensent que c'est la structure en chaîne qui favorise l'absence d'opalescence.

Les conclusions de ce travail s'appuient sur des données expérimentales dont un certain nombre sont manifestement erronées. Ainsi il n'est pas exact que tous les systèmes contenant de l'acétone soient caractérisés par l'absence d'opalescence critique. Nous avons en effet observé le phénomène d'opalescence souvent avec beaucoup de netteté dans les systèmes

Eau - Acétone - (Aniline, CS_2 , Benzène, Toluène,
m.Xylène, Nitrobenzène, Chlorobenzène, CCl_4)

Si son intensité paraît être parfois atténuée, en particulier dans le cas du CCl_4 , et qu'effectivement l'opalescence est inexistente dans les systèmes

Eau - Chloroforme - Acétone
Eau - Cyclohexane - Acétone

cela nous semble provenir du fait que l'acétone se répartit sensiblement également dans les deux couches, alors que les alcools méthylique et éthylique passent en majeure partie dans la couche aqueuse. Il en résulte que si l'on se rapproche du point critique, les indices de réfraction des deux couches deviennent plus rapidement identiques dans les systèmes avec l'acétone; mais il n'en demeure pas moins que puisque l'opalescence se manifeste très fréquemment dans ce dernier cas, un rôle particulier de la fonction cétone n'est pas à envisager vis-à-vis de la disparition de l'opalescence critique.

Dans les deux derniers exemples:

Eau - Chloroforme (1,4601) - Acétone
et Eau - Cyclohexane (1,4387) - Acétone

les écarts maxima d'indices sont respectivement 0,1267 et 0,1053. Si néanmoins ces mélanges ne présentent pas le phénomène d'opalescence, cela provient du fait que l'acétone se distribue de préférence dans la couche qui possède initialement le plus fort indice.

Remarquons en effet que les systèmes du type: *Eau - hydrocarbure - Alcool normal* (C_1 ou C_2) sont caractérisés par une zone très étendue de mélanges hétérogènes et par un point critique se trouvant toujours nettement situé vers le côté hydrocarbure - alcool. Si nous remplaçons l'alcool par l'acétone, le point critique des systèmes ainsi constitués s'approchera sensiblement du milieu de la courbe de trouble, c'est-à-dire d'une composition caractérisée par une teneur maxima d'acétone.

Ces exemples nous permettent de généraliser et d'affirmer que les mélanges liquides hétérogènes séparés en deux couches ne présentent pas le phénomène d'opalescence dans la région critique, quand les deux couches considérées même loin du point critique ont des indices peu différents. Les nombreux systèmes cités au cours de ce chapitre et dans lesquels les constituants avaient eux-mêmes des indices très rapprochés (Ecart inférieurs à 4 unités de la seconde décimale) possèdent évidemment cette particularité des couches conjuguées d'avoir des indices très voisins. Mais ils sont plutôt à considérer comme des cas particuliers.

Etude des viscosités dans les systèmes ne présentant pas le phénomène de l'opalescence critique.

Nous avons déjà mentionné au cours de ce travail (page 73) que dans le système *Eau - Ether - Alcool éthylique* l'étude des isothermes de viscosité déterminés par Horiba ne révèle aucune anomalie dans la région critique. Nous avons tenu à nous assurer de ce fait par nos propres mesures.

Horiba (47) a donné les concentrations critiques suivantes:

Eau: 40% - Alcool: 28,4% - Ether: 31,6%.

Nous déterminons les viscosités pour les mélanges situés le long d'une droite parallèle au côté Eau-Ether et caractérisés par une teneur constante en Alcool de 28,75%. La courbe AB de la figure XXIV exprime les viscosités relatives; nous portons en effet en ordonnées les durées d'écoulement «t» des mélanges, déterminées avec notre viscomètre habituel. Ces valeurs ne révèlent aucune anomalie dans la région critique, confirmant ainsi les résultats de l'auteur Japonais.

gr. % Ether	t"	η_{25}
0 (A)	403,0	0,02130
5,35	424,0	0,02208
9,92	429,0	0,02204
15,38	428,5	0,02161
21,33	440,5	0,02031
28,39	385,0	0,01860
31,95	359,0	0,01713
36,32	328,0	0,01540
37,54	315,5	0,01476
41,18	280,5	0,01294
44,55	250,6	0,01140
53,20	181,6	0,00799
60,80	133,8	0,00571
71,25 (B)	79,5	0,00324

L'absence d'anomalie de viscosité dans le système Eau - Ether - Alcool éthylique nous a incité à étendre nos recherches aux autres systèmes qui s'étaient révélés à notre attention par l'absence du phénomène d'opalescence critique qui les caractérisait.

Nous avons ainsi examiné en premier lieu les mélanges:

Eau - Ether - alcool méthylique,
 Eau - Ether - alcool normal propylique,
 Eau - Ether - Acétone,
 Eau - Ether - Acide acétique.

Système Eau - Ether - Alcool méthylique.

Nous avons d'abord déterminé un certain nombre de points de l'isotherme de trouble à 20° (résultats ci-contre). La région critique est au voisinage des points 4 et 5 pour lesquels les deux couches en équilibre sont visiblement de même importance. La courbe des viscosités relatives déterminée le long d'une droite CD où C et D figurent respectivement les mélanges binaires (fig. XXIV).

Eau + CH₃OH (41,0 %)
Ether + CH₃OH (15,0 %)

montre l'absence totale d'anomalie dans la région critique.

	Eau gr. %	Ether gr. %	Alcool méthyl.
1	54,67	17,27	28,06
2	44,34	25,39	30,27
3	34,83	35,82	29,35
4	29,18	43,26	27,56
5	27,80	45,24	26,96
6	21,35	54,79	23,86

Ether gr. %	t°
0 (C)	357,5
8,77	378,5
20,21	373,0
31,27	340,0
37,32	312,2
41,93	292,1
47,27	264,5
50,91	244,0
61,38	168,2
70,7	121,2
85,0 (D)	68,6

Système Eau - Alcool propylique normal - Ether.

Au cours de la détermination de l'isotherme de trouble (20°) nous observons une faible opalescence pour le mélange

Eau: 57,76% - Ether: 13,04% - Alcool: 29,20%.

Cette opalescence se limite à une zone très étroite le long de la courbe de trouble. Nous faisons par ailleurs remarquer qu'il suffit de *chauffer* très légèrement avec les

mais le mélange de composition indiqué ci-dessus pour que le trouble *apparaisse* aussitôt.

Nous avons déterminé les durées d'écoulement des mélanges situés sur une droite E.F.

E = 91,5% Eau + Alcool propylique normal,

F = 35,3% Ether + Alcool normal propylique.

Pour aucun de ces mélanges nous avons observé l'opalescence critique et la courbe qui reproduit ces mesures ne montre aucune distorsion.

Eau gr. ‰	Ether gr. ‰	Alcool propyl. gr. ‰
10,09	62,48	27,43
20,66	40,84	38,50
29,83	29,15	41,02
36,65	23,75	39,60
42,54	20,06	37,40
57,76	13,04	29,20
63,10	10,85	26,05

Eau gr. ‰	t''
0 (E)	186,2
10,75	288,0
21,93	387,1
31,11	454,0
40,11	515,0
47,78	553,5
56,49	563,0
59,35	557,2
64,0	532,2
73,71	451,5
84,52	348,5
91,50 (F)	268,5

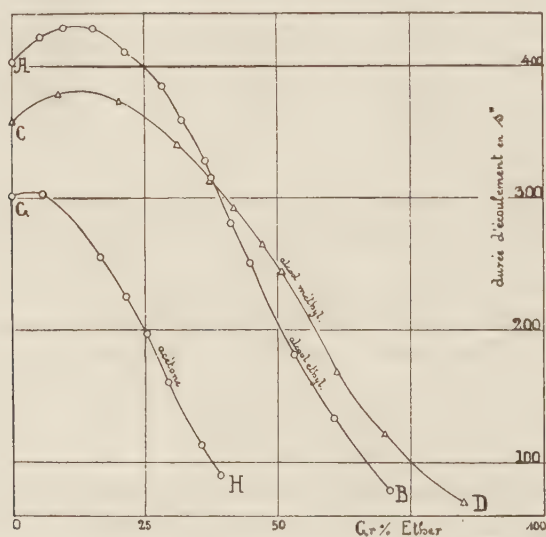


Fig. XXIV

Système Eau - Ether - Acétone.

Pour ce système comme pour les deux précédents, nous avons également précisé l'isotherme de trouble à 20°. A proximité des points 4 et 5, les deux couches conjuguées sont sensiblement de même importance et le point critique doit se trouver entre ces deux mélanges.

Dans la fig. XXIV la courbe GH reproduit les résultats de nos déterminations de durées d'écoulement pour des mélanges situés le long d'une droite reliant les mélanges binaires:

G = Acétone + 62,0% Eau,

H = Acétone + 45,0% Ether.

Cette courbe ne présente aucune anomalie.

	Eau gr. ‰	Ether gr. ‰	Acétone gr. ‰
1	93,1	6,9	0
2	48,55	13,15	38,30
3	39,57	17,10	43,33
4	30,48	23,05	46,47
5	20,30	31,22	48,48
6	11,54	41,89	46,57
7	1,26	98,74	0

Ether gr. ‰	t''
0 (G)	301,3
5,74	303,0
16,58	255,0
21,55	225,2
25,46	197,1
29,26	160,2
35,72	112,8
39,40 (H)	90,3

Nous avons également l'intention d'effectuer des déterminations de viscosité dans la région critique du système

Eau - Ether - Acide acétique.

Mais nos recherches n'ont pas abouti à un résultat satisfaisant. Nous avons bientôt observé en effet que la viscosité de ces mélanges variait en fonction du temps, en particulier pour des solutions voisines du point critique. Il en était de même de la température de trouble d'un mélange déterminé. La haute pureté des constituants étant hors de cause, il ne nous semble pas douteux que ces variations de viscosité ne soient dues à la réaction chimique de l'acide acétique sur l'éther.

Pour une raison semblable, il nous a été impossible de poursuivre nos études de viscosité sur les systèmes comportant parmi leurs constituants de l'eau et un ester ou un dérivé halogéné tel que le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. De tels mélanges ne sont en effet pas non plus d'une stabilité rigoureuse et on constate aisément qu'après un temps assez court, le milieu devient acide.

Mélanges du type Eau - Hydrocarbure - X.

Parmi les systèmes se groupant dans cette famille et ne présentant pas le phénomène de l'opalescence critique, nous avons étudié plus particulièrement les mélanges :

Eau - Pentane - Alcool éthylique,

Eau - Ether de Pétrole - Acide acétique,

Eau - Cyclohexane - Acétone.

Faisons remarquer de suite que dans les deux premiers systèmes, tous les constituants ont des indices voisins, tandis que dans le troisième, les écarts d'indices des constituants sont notables. Toutefois les indices des deux couches se rapprochent rapidement par suite de la miscibilité relative de l'acétone dans l'eau et le cyclohexane.

Système Eau - Pentane - Alcool éthylique.

Nous avons utilisé un « pentane du Pétrole » de Poulenc. La partie de l'isotherme de trouble située du côté de l'hydrocarbure a été déterminée en ajoutant de l'eau à des mélanges d'alcool et de pentane jusqu'à formation du trouble. Après décantation nous avons comparé l'importance relative des couches formées, dans le but de déduire la situation approximative de la région critique. Le point No. 4 du tableau ci-contre est très voisin du point critique. Les viscosités relatives ont été déterminées le long de la droite AB.

(B représente le mélange Alcool + 86,0% Pentane)

(A représente le mélange Alcool + 8,6% Eau)

La courbe AB de la fig. XXV permet d'apprécier la régularité de la variation de viscosité des mélanges représentés par la droite AB.

	Eau gr. %	Pentane gr. %	Alcool gr. %
1	10,62	25,84	63,54
2	5,56	40,91	53,53
3	3,96	50,94	45,10
4*	3,05	59,08	37,87
5	2,92	61,54	35,54
6	1,59	73,45	24,96

Pentane gr. %	t°
0 (A)	348,5
4,22	325,0
8,34	308,0
21,27	255,6
30,25	216,3
39,25	191,2
40,78	182,1
48,99	157,5
59,02	131,5
72,37	102,5
86,00(B)	75,3

Comme dans les mélanges contenant de l'éther et ne présentant pas d'opalescence critique, le système Eau - Pentane - Alcool éthylique ne donne aucunement lieu à l'accroissement des viscosités dans la région critique. Il en est de même du système suivant.

Eau - Ether de Pétrole - Acide acétique.

Nous avons utilisé un éther de pétrole d'une fraction légère (point d'ébullition: 10°-70°) et dont l'indice de réfraction était 1,364. Les tableaux ci-après donnent d'une part l'isotherme de trouble à 20 (* point critique approximatif), d'autre part les viscosités relatives des mélanges situés sur la droite CD. (Fig. XXV.)

C représentant le mélange acide acétique + 0,6 % Eau
D » » » acide acétique + 56 % Pétrole.

	Eau gr. %	Pétrole gr. %	Acide acétique
1	1,90	16,10	82,0
2	0,9	27,0	72,1
3*	0,5	35,9	63,6
4	0,15	55,8	44,05

Pétrole gr. %	t°
0 (C)	241,5
13,32	172,0
23,5	138,5
31,9	121,5
35,9	115,0
42,0	107,0
47,95	99,1
56,0 (D)	89,6

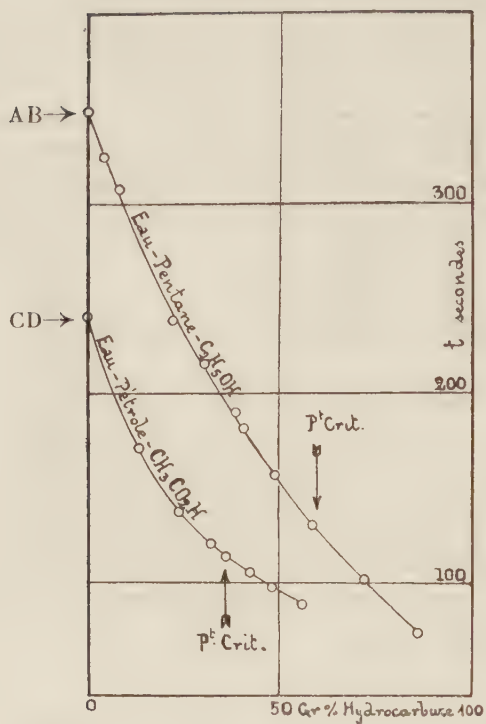


Fig. XXV

Système Eau - Cyclohexane - Acétone.

Le cyclohexane utilisé est un produit technique déjà décrit précédemment. Nous avons déterminé l'isotherme de trouble à 20° et les viscosités relatives des mélanges situés le long de la droite E.F. (à la température de 19°,6).

E = Acétone + 25,4% Eau.

F = Acétone + 34,0% Cyclohexane.

Les deux tableaux ci-après résument ces déterminations. La variation des viscosités relatives exprimée par la courbe EF de la fig. XXVI montre une distorsion appréciable aux environs du point critique. Un cas analogue se présente pour le ternaire suivant.

	Eau gr. %	Acétone gr. %	Cyclohexane gr. %
1	52,1	47,5	0,4
2	43,6	55,5	0,9
3	39,5	59,1	1,4
4	36,8	61,2	2,0
5	30,9	65,8	3,3
6	23,5	69,9	6,6
7	18,3	71,2	10,5
*8	13,8	70,6	15,6
9	11,25	69,60	19,15
10	6,15	64,5	29,35

Cyclohexane gr. %	t''
0	169,0
6,82	154,0
10,75	149,6
13,22	151,2
14,40	151,8
15,67	153,9
17,42	149,3
20,73	129,6
25,62	90,0
34,0	108,7

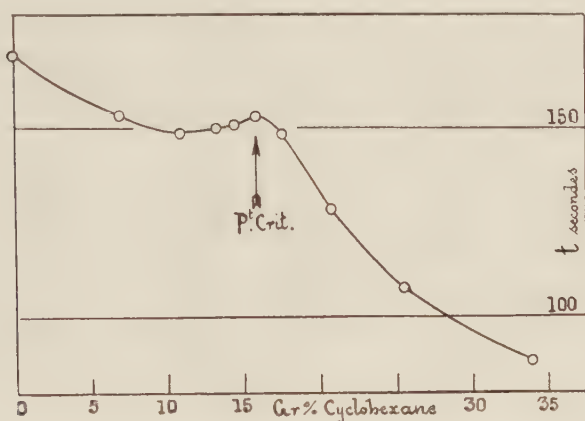


Fig. XXVI

Anhydride acétique - Ether de Pétrole - Acétone.
(PE 70—95°)

Système absolument exempt d'opalescence et qui présente néanmoins une forte augmentation de la viscosité dans la région critique.

Les concentrations que nous reproduisons ci-contre définissent une partie de l'isotherme de trouble à 25°. La concentration critique est voisine de celle du point No. 4. Les viscosités relatives ont été déterminées le long de deux droites AB et AB'.

A représente le mélange Anhydride acétique + 30,0 % Acétone
 B » » » Pétrole + 8,0 % »
 B' » » » Pétrole + 30,0 % »

La première de ces droites passe par la région critique dans laquelle, comme le montre la courbe correspondante de la fig. XXVII les viscosités subissent un fort accroissement.

Les déterminations effectuées le long de AB', droite ne traversant pas la région critique, donnent une courbe des plus régulière.

				AB		AB'	
	Anhydr. acét. gr. 0/0	Pétrole gr. 0/0	Acétone gr. 0/0	Pétrole gr. 0/0	t secondes	Pétrole gr. 0/0	t secondes
1	52,1	27,45	20,45	0	106,2	0	106,2
2	40,1	40,1	19,8	10,2	104,0	19,8	99,3
3	37,0	44,4	18,6	22,8	102,6	37,3	97,6
*4	35,2	46,7	18,1	33,5	106,4	48,1	96,0
5	29,4	54,1	16,5	41,7	114,5	70,0	90,5
				47,4	114,5		
				52,6	114,5		
				60,6	109,2		
				75,5	101,5		
				92,0	101,2		

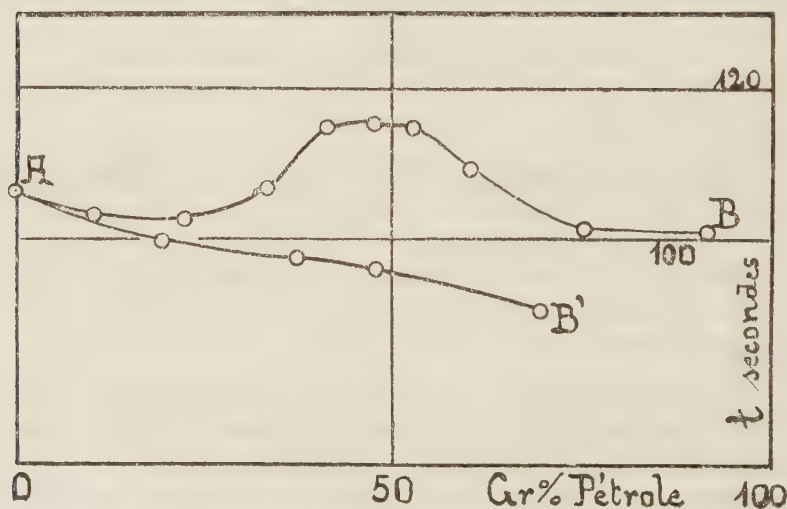


Fig. XXVII

L'accroissement de la viscosité dans les deux derniers exemples étudiés peut même se comparer quant à son intensité, à nos observations relatives aux systèmes:

Eau - Aniline - Alcool éthylique
et Aniline - Cyclohexane

qui parmi tous les systèmes étudiés par nous étaient ceux qui présentaient le phénomène de l'opalescence critique avec le plus d'intensité en même temps que les isothermes de viscosité subissaient des distorsions tout à fait remarquable dans la région critique. Les systèmes:

Eau - Cyclohexane - Acétone
et Anhydride acétique - Pétrole - Acétone

semblent donc mettre en évidence le fait que la non existence de l'opalescence critique n'entraîne pas obligatoirement l'absence de l'accroissement de viscosité dans la région critique. Il faut toutefois remarquer que le phénomène de l'opalescence n'est perçu et apprécié au cours de nos observations qu'au moyen de l'œil, abstention faite de tout instrument qui en augmente la sensibilité, tandis que nos déterminations de viscosités sont effectuées avec toutes les précautions de sensibilité désirables. Autrement dit il nous semble qu'une inégalité de sensibilité des méthodes d'observation défavorise ici l'étude visuelle de l'opalescence. Ceci revient à supposer que dans tous les systèmes où apparaît l'accroissement de la viscosité critique, l'opalescence critique doit également se manifester mais, à cause de la quasi-identité des indices de réfraction des couches conjuguées, avec une intensité si faible qu'elle échappe totalement à l'observation visuelle ordinaire.

Considérations sur l'état critique des mélanges.

Résumons les résultats de la seconde partie de ce travail comportant l'étude du phénomène de l'opalescence critique et des viscosités dans les mélanges liquides hétérogènes séparés en deux couches. Nos recherches révèlent incontestablement un certain nombre de faits nouveaux.

Tandis que les deux systèmes ternaires :

Eau - Aniline - Alcool éthylique
et Eau - Toluène - Alcool éthylique

particulièrement soumis à nos études, présentaient l'opalescence critique avec une grande intensité, d'autres systèmes se sont révélés à nos observations comme ne montrant ce phénomène qu'avec une intensité atténuée. D'autre part dans un certain nombre de mélanges binaires et ternaires, le phénomène était même parfaitement inexistant.

Avec l'appui de nombreux exemples, nous avons montré qu'il existe une relation étroite entre l'absence du phénomène d'opalescence et les indices de réfraction des constituants. Dans tous les systèmes examinés, l'opalescence est inexistante quand l'écart maximum entre les indices des constituants est inférieur à quatre unités de la seconde décimale. Dans le cas des deux mélanges :

Eau - Chloroforme - Acétone
et Eau - Cyclohexane - Acétone

L'opalescence est absente malgré un écart d'indices supérieurs, atteignant 12 unités de la seconde décimale, mais loin de faire exception à la règle ci-dessus, ces deux exemples la confirment et même la généralisent. Nous observons en effet aisément que le coefficient de partage de l'acétone entre les deux autres constituants est tel qu'il résulte une diminution rapide de l'indice de la couche non aqueuse, d'où diminution rapide de l'écart entre les indices des deux couches.

Nous avons poursuivi une étude complète des viscosités dans la phase homogène ainsi que de celles des couches conjuguées dans les mélanges ternaires:

Eau - Aniline - Alcool éthylique
et Eau - Toluène - Alcool éthylique

Elle nous a montré que les viscosités subissent un accroissement anormal dans la région critique et qu'elles passent par un maximum au point critique de dissolution. Cet accroissement de la viscosité dans la région critique va rigoureusement de pair avec l'intensité du phénomène de l'opalescence, fait déjà entrevu dans les travaux de Friedländer (4).

Pour les systèmes binaires:

Aniline - Cyclohexane
et Nitrobenzène - Hexane

nous avons également tracé un isotherme de viscosité à une température supérieure d'environ 0,5° à la température critique de dissolution. Ces courbes montrent également une distorsion dans la région critique, dans le sens d'une augmentation de la viscosité. Quoique ces deux systèmes présentent le phénomène de l'opalescence apparemment à un même degré d'intensité, les viscosités subissent un plus fort accroissement dans le cas des mélanges: Aniline - Cyclohexane.

Nous avons également étudié l'influence de la région critique sur la viscosité dans les systèmes ne présentant pas le phénomène de l'opalescence. Ces recherches nous ont révélé qu'il ne semble pas exister une liaison étroite entre le phénomène de l'opalescence et l'augmentation de la viscosité dans la région critique. En effet, tandis que certains systèmes non opalescents ne donnent pas lieu à l'anomalie de viscosité, d'autres mélanges de cette catégorie montrent une forte augmentation de cette propriété. Il nous semble aisé de faire un rapprochement entre la structure chimique des constituants et l'absence d'anomalie de viscosité. Remarquons en effet que dans les systèmes sans anomalie de viscosité, les constituants sont toujours caractérisés par des mo-

lécules peu complexes; ce sont des substances de début de chaîne comme les alcools méthylique et éthylique, l'éther éthylique, l'acétone, le pentane, l'hexane, etc.

Par contre, des constituants à molécules plus complexes, en particulier les substances cycliques (aniline, nitrobenzène, benzène, cyclohexane) ou celles qui ont tendance à l'association (anhydride acétique et acide acétique) provoquent l'augmentation de la viscosité dans la région critique. Comme en général l'indice de réfraction de telles substances va en croissant avec la complexité de la molécule, accroissement qui entraîne des écarts de plus en plus importants entre les indices des couches dans les divers systèmes, il se trouve fréquemment que les systèmes à forte opalescence sont également ceux qui présentent l'augmentation de la viscosité à un degré élevé.

Rappelons sommairement à cet endroit les principales théories émises au sujet de l'opalescence critique:

1) Celle de Donnan qui suppose que les tensions superficielles des surfaces planes s'annulent au point critique, mais pour de très faibles rayons de courbures cette tension conserverait une valeur finie.

2) Celle de Smoluchowsky qui se rattache à la formation d'agglomérats de molécules à contours flous, dont l'agitation est en relation directe avec l'agitation moléculaire, et donc comparable au mouvement brownien.

Ostwald (53) a donné en grandes lignes une théorie faisant intervenir comme facteur essentiel l'énergie superficielle. Il admet que l'opalescence est la conséquence d'un système de gouttelettes sphériques de même grosseur, dont le rayon de courbure dépend étroitement de la température. On explique ainsi aisément le caractère bien spécifique du degré de trouble en fonction de la température. Friedländer a développé cette théorie en essayant d'identifier les solutions opalescentes avec des solutions colloïdales. Mais les recherches relatives aux propriétés physiques dans la région critique ont révélé que l'état des mélanges même dans cette région, est indépendant du temps et est uniquement fonction de la température et de la concentration. Ce fait est

en opposition avec le trouble d'une suspension de colophane. Puisqu'il est difficilement admissible qu'un système purement colloïdal soit stable en fonction du temps, Friedländer abandonne la théorie des gouttelettes colloïdales, et se rattache à la théorie de Lehman (38) qui est celle de gouttelettes de diffusion, à contour non nettement délimité.

Nos études, en montrant que l'augmentation de la viscosité dans la région critique n'est pas un phénomène général comme l'admettaient tous les auteurs de théories exposées ci-dessus, et en mettant en relation l'existence de cet accroissement avec la présence de molécules grandes ou associées, semblent constituer un argument en faveur de la théorie de Smoluchowsky.

Les résultats bruts de nos recherches nous amèneraient à distinguer les mélanges liquides à miscibilité partielle en deux classes:

a) Mélanges pouvant former dans une certaine zone de concentrations un système à allure colloïdale (émulsion à grosseur de particules d'ordre colloïdal).

b) Mélanges caractérisés par l'absence d'un tel système.

Il nous semble toutefois qu'en réalité il doit exister une filiation continue partant des systèmes dont les constituants possèdent des molécules peu complexes (sans anomalie de viscosité) et aboutissant à des systèmes à molécules lourdes (forte anomalie de viscosité) en passant par des mélanges dans lesquels l'augmentation de viscosité est: soit trop faible, soit localisée à une trop petite zone de concentrations pour pouvoir être mise clairement en relief par nos méthodes de mesures.

Le phénomène de l'opalescence critique ne sera alors qu'une manifestation secondaire se greffant sur cette première. Sa présence révélera en quelque sorte à l'œil, d'une façon certaine, l'existence du système émuloïde, cause de l'accroissement de la viscosité. Mais son absence n'est pas un critère certain de l'inexistence de cette phase colloïdale. Seules, les mesures de viscosité ou toute autre mesure physique sensible, effectuées dans la région critique, apporteront une certitude à cet égard.

CONCLUSIONS.

Au cours de la présente étude nous examinons quelques propriétés physiques dans les mélanges ternaires liquides à miscibilité partielle. L'influence éventuelle de la région critique sur ces propriétés est particulièrement étudiée. Dans une première partie, nous groupons nos recherches portant sur les densités, indices de réfraction et tensions superficielles dans les deux systèmes ternaires:

Eau - Aniline - Alcool éthylique,
et Eau - Toluène - Alcool éthylique.

Dans la seconde partie, nous étudions d'une façon plus générale les viscosités dans les mélanges liquides séparés en deux couches et nous examinons de plus près le phénomène de l'opalescence critique.

PREMIÈRE PARTIE : Les courbes de solubilité réciproque des deux systèmes mentionnés ci-dessus ont été tracées à la température de 25° en utilisant des produits donnant toute garantie de pureté. Dans ces mêmes systèmes nous avons alors déterminé les densités (D_4^{25}) et indices de réfraction (n_D^{25}) dans la zone des mélanges homogènes. Les mesures, effectuées jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble, permettent de connaître, grâce à une légère extrapolation, la variation de ces deux propriétés physiques, le long de l'isotherme de trouble. Connaissant cette variation, il nous est aisé de préciser la composition

des solutions conjuguées par une simple détermination de leur densité ou de leur indice.

D'une manière générale cette étude des densités et indices de réfraction nous a montré que la variation de ces deux propriétés physiques est absolument indépendante de la présence de la région critique.

Dans chacun des deux systèmes, les solutions conjuguées ont été déterminées plus particulièrement au voisinage du point critique. Le tracé du lieu des milieux des droites de conjugaison nous permet ainsi de préciser assez exactement les concentrations critiques.

Dans le système:

Eau - Toluène - Alcool éthylique

nous avons mis en évidence un phénomène intéressant: l'inversion des densités des couches. Nous avons montré la relation étroite qui existe entre ce phénomène et le coefficient de partage du constituant miscible à la fois dans les deux autres. A l'appui de cette considération nous avons montré par la suite que l'inversion des densités se produisait dans une douzaine de systèmes ternaires rentrant soit dans la famille des mélanges du type:

Eau - Hydrocarbure aromatique - Alcool n. (C_1 à C_3)

soit dans le groupe des mélanges du type:

Eau - Amine aromatique - Alcool n. (C_1 à C_3) ou Acétone.

Nous avons également poursuivi une étude complète des tensions superficielles dans les deux systèmes:

Eau - (Aniline ou Toluène) - Alcool éthylique.

Nos résultats ne font que confirmer ceux d'autres auteurs en montrant que, même loin du point critique, les deux couches ont des tensions superficielles tellement voisines que cette quasi-identité se traduit graphiquement par une partie droite et horizontale dans la courbe exprimant la variation de cette propriété physique le long de l'isotherme de trouble.

DEUXIÈME PARTIE : Au cours de l'étude des viscosités dans les mélanges partiellement miscibles, nous avons été amené à constater que l'opalescence critique est loin d'être un phénomène général comme l'admettaient en particulier Ostwald et Friedländer. Tandis que certains systèmes accusent une très forte opalescence, ce phénomène est peu apparent pour d'autres mélanges et même parfaitement inexistant dans de nombreux systèmes.

Nous avons montré avec l'appui de multiples exemples que le phénomène de l'opalescence critique est en relation étroite avec les indices de réfraction des constituants. *Dans tous les mélanges où l'écart maximum entre les indices des constituants est faible* (moins de quatre unités de la seconde décimale) *l'opalescence est absolument inexistante*. Elle peut encore être absente pour des écarts plus importants entre les indices des constituants à condition que le coefficient de partage soit tel que même loin du point critique les indices de réfraction des couches conjuguées soient extrêmement voisins.

Cette opalescence n'est d'ailleurs que la manifestation visible (précisément par suite des écarts d'indices) d'un phénomène beaucoup plus important saisissable par d'autres procédés physiques, tel que la mesure de viscosité, et qui consiste selon nous en l'existence d'une solution colloïdale dans la région homogène voisine du point critique.

Nous avons poursuivi une étude complète des viscosités dans les deux systèmes ternaires :

Eau - Aniline - Alcool éthylique,
et Eau - Toluène - Alcool éthylique.

Les mesures effectuées dans la zone homogène accusent une augmentation de cette propriété physique dans la région critique, augmentation surtout importante dans le premier de ces systèmes. Les recherches effectuées dans ce domaine sur d'autres mélanges binaires et ternaires montrent *que toutes les fois que nous nous trouvons en présence d'un système manifestant le phénomène de l'opalescence, l'étude*

des viscosités y révèle un sensible accroissement dans la région critique.

Nos études des viscosités ont également porté sur des systèmes non opalescents. Tandis que certains d'entre eux n'accusent aucune anomalie de viscosité, d'autres mélanges de cette catégorie montrent une forte augmentation de cette propriété dans la région critique.

Nous avons rapproché ces faits de la structure chimique des constituants des systèmes respectifs. Ce rapprochement nous a conduit à distinguer les mélanges liquides à miscibilité partielle en deux classes:

a) ceux qui ne donnant pas lieu à un accroissement de la viscosité dans la région critique, sont caractérisés par l'absence de tout système à allure colloïdale. Nous avons vu que les systèmes de cette nature sont constitués par des substances à molécules peu complexes: alcool méthylique et éthylique; éther éthylique; acétone; pentane; hexane, bref des débuts de chaînes.

b) ceux qui dans une certaine zone de concentration forment un système à allure colloïdale et donnent lieu par conséquent à l'anomalie de viscosité qui les caractérise. Ce sont des systèmes formés par des substances à molécules plus complexes (hydrocarbures cycliques, amines aromatiques) ou ayant une tendance particulière à l'association (anhydride et acide acétiques).

Nous ne voulons toutefois pas admettre une délimitation nette entre ces deux classes. Nous croyons plutôt qu'au fur et à mesure que les molécules des constituants deviennent plus complexes, il existe une filiation continue en passant par des mélanges qui, quoique possédant un système à allure colloïdale dans une zone restreinte de concentration ne révèlent pas son existence par les mesures insuffisamment sensibles de viscosité. Un tel exemple nous est fourni par le système:

Eau - Ether éthylique - Alcool iso-propylique.

A la lumière de ces résultats, le caractère du phénomène de l'opalescence critique nous semble être plus nettement

précisé. Sa présence dans un mélange de liquides partiellement miscibles, constitue une simple manifestation visuelle de l'existence d'un système à allure colloïdale au voisinage du point critique de dissolution. Pour que cette manifestation visuelle soit possible, il est nécessaire que les indices de réfraction des couches soient sensiblement différents. Il résulte de cette dernière condition que l'absence d'opalescence n'implique nullement l'inexistence du système colloïdal.

Quant à définir plus précisément la nature de ce système à allure colloïdale, pas plus que les autres chercheurs qui ont approfondi ce sujet, nous ne saurions prendre une position définitive.

Faut-il admettre comme Smoluchowsky la formation d'agglomérats de molécules à contours flous ? On pourrait le faire puisque les substances à molécules de plus en plus complexes ou celles s'associant facilement, donnent de plus en plus lieu à l'anomalie de viscosité.

Ou bien faut-il admettre la formation d'un système émulsionnaire se créant à la faveur de l'identité des propriétés physiques des couches conjuguées au voisinage du point critique ? Il est un fait que de tels systèmes sont caractérisés par de fortes viscosités. Mais on peut objecter qu'un tel système émulsionnaire devrait alors se former dans tous les mélanges partiellement miscibles, or comme nous l'avons montré ce sont précisément les mélanges comportant des substances de structure chimique sensiblement analogue qui ne forment pas de système colloïdal au voisinage du point critique. L'explication théorique de l'accroissement de viscosité critique laisse donc encore le champ libre à la discussion.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. W. Gibbs : Trans. Conn. Acad. 3/176/1876.
- (2) H. Schlegel : Thèses - Presses Univ. de France, Paris 1934.
- (3) Tsakalotos : Bull. Soc. Chim. Fr. 5/397/1909.
Z. f. Phys. Chem. 68/32/1910.
- (4) Friedländer : Zeitschr. f. Phys. Chem. 38/385/1901.
- (5) Timofeev : J. Chim. Ukraine 2/395/1926.
- (6) Drapier : Bull. de la Classe de Sc. Acad. Roy. Belg. 1/621/1911.
- (7) Brun : Thèses, Montpellier, Mari-Lavit, édit. 1931.
- (8) Mondain-Monval : Bull. Soc. Chim. Fr. 5^e série, T-2, p. 1106, 1935.
- (9) Mondain-Monval et Schlégel : C. R. Acad. Sciences 197/11/1632/1932.
- (10) Duboux et Dutoit : An. Chim. analyt. et de Chim. appl. 13/4/1908.
- (11) Duperthuis et Philippe : Mitt. Gebiet Lebensmittelunters. 1/188/1910.
- (12) Rossett, Morange et Winter : An. des Falsifications 16/454/1923.
- (13) Hill et Macy : J. of Americ. Chem. Soc. 46/1132/1923.
- (14) Guthrie : Phil. Mag. (5) 18/504/1884.
- (15) Rothmund : Z. f. Phys. Chem. 26/433/1898.
- (16) Schwerts : J. de Chim. Phys. 9/16/1911.
- (17) Cailletet et Mathias : J. de Phys. 5/560/1886.
- (18) Johnes et Betts : Chem. Soc. 1/1177/1928.
- (19) Reynolds : Chim. Soc. t. 119, p. 460, 1921.
- (20) Int. Crit. Tables IV/447.
- (21) Bircumshaw : J. of Chem. Soc. 121/887/1922.
- (22) Buttler et Wightman : J. of Chem. Soc., p. 2089, 1932.
- (23) Jeager : Proc. K. Akaad. Wet. Amst. 17/386/1913.
- (24) Antonow : J. Chim. Phys. 5/372/1907.
- (25) Walter Bonner : J. of Phys. Chim. 14/738/1910.
- (26) Ormandy et Graven : J. Inst. Pétrol. techn. 7/325 & 422.

- (27) Timmermans : J. Chim. Phys. 23/754/1926.
- (28) Curtis : J. of Phys. Chim. 2/371/1898.
- (29) Tarassenkow et Poloskinzewa : J. Gen. Chim. (U.R.S.S.) 2/84/1932.
- (30) Chrustschoff : Enzyklop. techn. chem. Ullmann X/43.
- (31) Armstrong, Miller : J. of Chim. Soc. 1/48/1884.
- (32) Horiba : Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 2/1-43, 1917.
- (33) Gross et Saylor : J. of Americ. Chim. Soc. 53/1744/1931.
- (34) Uspenski : Neftzana Chosjaistwo 17/713/1930.
- (35) Rosenbaum et Walton : J. Amer. Chim. Soc. 52/3568/1930.
- (36) Tarassenkow et Poloskinzewa : Ber. Deutsch. Chem. Ges. 65/184/1932.
- (37) Naoyasu Sata : Bull. Soc. Chim. Japon, 2, 139, 1927.
- (38) Lehman : Molekularphysik 1/270.
- (39) Barbaudy : Ann. off. Nat. Combust. liq. 6/229/1931.
- (40) Barbaudy : Thèses - Librairie Scientific. J. Hermann, Paris, 1925.
- (41) Walden et Swinne : Z. f. Phys. Chim. 79/708/1912.
- (42) Jaeger et Kahn : Proc. K. Ak. Wet. Amst. 17/395/1913.
- (43) Int. Crit. Tables IV/456.
- (44) Goldschmidt : Z. f. Phys. Chim. 122/371/1926.
- (45) Herz : Z. anorg. u. all. Chem. 104/48/1918.
- (46) Bingham, White : Z. f. Phys. Chem. 83/643/1913.
- (47) Horiba : J. Tok. Chem. Soc. 31/922/1910.
- (48) Rothmund : Z. f. Phys. Chim. 63/54/1908.
- (49) Wadell : J. Phys. Chim. 2/233/1898.
- (50) Woodman : J. Phys. Chim. 30/1283/1926.
- (51) Lalande : J. Chim. Phys. 31/586/1934.
- (52) Naoyasu Sata et O. Kimura : Bull. Chim. Soc. Japon 10/409/1935.
Naoyasu Sata et Yosiaki Niwase : Bull. Chim. Soc. Japon 12, 86/1937.
- (53) Ostwald : Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

TABLE DES MATIÈRES

Généralités	7
Thermostat	14
Système Eau - Aniline - Alcool éthylique	17
Isotherme de trouble à 25°	19
Densités à 25°	22
Indices de réfraction à 25°	27
Couches conjuguées	29
Tensions superficielles	32
Système Eau - Toluène - Alcool éthylique	38
Isotherme de trouble à 25°	40
Densités et Indices à 25°	41
Généralités du phénomène de l'inversion des couches	50
Tensions superficielles	54
Viscosité des mélanges : Eau - Aniline - Alcool éthylique	59
Viscosité des mélanges : Eau - Toluène - Alcool éthylique	65
Phénomènes remarquables intéressant la viscosité des mélanges homogènes dans la zone de l'opalescence	67
Systèmes sans opalescence critique	73
Viscosité dans les mélanges sans opalescence critique	81
Considérations sur l'état critique des mélanges	92
Conclusions	97

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

*La réfraction moléculaire
des composés organiques.*

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Mars 1938.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

Vu
et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

C. ROUSSY.

